

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ**

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

---

**Кафедра химии**

***ХИМИЯ***

***Учебно-методический комплекс***

**Для студентов специальностей  
1-74 05 01 Мелиорация и водное хозяйство  
1-74 04 01 Сельское строительство и обустройство территорий**

**Горки  
БГСХА  
2013**

УДК 54  
ББК 24.1я73  
Х46

*Рекомендовано Научно-методическим советом  
УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия»  
22.05.2013 (протокол № 9)  
и методической комиссией мелиоративно-строительного факультета  
УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия»  
24.04.2013 (протокол № 8).  
Рекомендовано кафедрой инженерной экологии и химии  
УО «Брестский государственный технический университет»  
20.05.2013 (протокол № 8)*

Составители:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, доцент кафедры химии  
*О. В. Поддубная;*  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, заведующий кафедрой химии  
*И. В. Ковалёва;*  
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии  
*Т. В. Булак;*  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент  
*А. В. Шеринёв*

Рецензенты:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры мелиорации и водного хозяйства  
УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия» *А. С. Кукреш;*  
кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой инженерной экологии и химии  
УО «Брестский государственный технический университет» *С. В. Басов*

**Химия** : учебно-методический комплекс / сост.: О. В. Поддубная [и др.]. – Гор-  
ки : БГСХА, 2013. – 174 с.

Кратко и доступно рассмотрены основные темы дисциплины «Химия». Предложены теоретические вопросы, типовые варианты заданий и методика их выполнения, а также лабораторные работы и рекомендуемая литература. УМК обеспечивает самостоятельную работу студента в процессе обучения по модульно-рейтинговой системе.

Для студентов специальностей 1-74 05 01 Мелиорация и водное хозяйство, 1-74 04 01 Сельское строительство и обустройство территорий.

УДК 54  
ББК 24.1я73

© УО «Белорусская государственная  
сельскохозяйственная академия», 2013

*«Изучение химии имеет двоякую цель: одна – усовершенствование естественных наук, другая – умножение жизненных благ»*

*М.В. Ломоносов*

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Знание химии необходимо для плодотворной деятельности инженера любой специальности. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в сельском хозяйстве и в современной инженерной практике. В связи с этим необходимы прочное усвоение основных законов химии и теории химии, овладение техникой химических расчетов, выработка навыков самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов.

Цель изучения химии – освоить современные представления о строениях как атомов и молекул, так и вещества в целом, а также об основных законах, управляющих процессами превращения веществ. В результате студенты должны овладеть основами квантово-механического подхода к описанию микромира, строения атомов, молекул и конденсированных форм вещества; понимать обоснование периодического закона; уметь проводить элементарные химико-термодинамические и кинетические расчеты; знать основы электрохимии; получить навыки проведения простых химических опытов. Качество химических знаний будущих инженеров-механиков приобретает особенно важное значение в связи с необходимостью использования новых материалов, повышения надежности современной техники и решения экологических проблем.

Цель УМК – сформировать у студентов целостное восприятие химии, показать ее тесную связь с материаловедением, инженерными конструкциями, сделать изучение химии как можно более эффективным и увлекательным. Полученные знания химии также необходимы для успешного последующего изучения специальных дисциплин.

Преподавание химии и основ химического анализа студентам инженерного профиля требует издания соответствующих методических рекомендаций, так как использование специальных пособий и учебников является весьма затруднительным. Основными формами учебных занятий студентов являются работа в сотрудничестве с преподавателем и самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: посещение лекций; выполнение лабораторного практикума; изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение заданий; индивидуальные консультации; сдача зачета по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

Основной путь усвоения знаний и приобретения навыков творческого мышления у студентов первого курса – это всесторонняя деятельность с использованием блочно-модульной системы оценки знаний. С учетом данного подхода в учебном пособии представлена подробная методика решения блочно-модульных заданий по основным разделам изучаемой дисциплины. В разработке рассмотрены практические задания основных тем курса.

В данном пособии, составленном в соответствии со стандартами и учебной программой, студентам предлагаются типовые задания по разделам дисциплины «Химия». Теоретическое изучение вопросов программы основывается на работе с учебными пособиями и учебниками, приведенными в списке литературы, а также при необходимости на поиске дополнительной информации, использовании приемов творческого мышления. Изучение курса химии должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач. Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Для того чтобы ориентироваться на полный объем контроля знаний, студентам предлагаются теоретические вопросы и примерные варианты модульных заданий. Следует также обратить

внимание на специальную информацию, которую можно применить к сельскохозяйственным и инженерным объектам.

Требования к результатам обучения дисциплины представлены в виде основных типов задач и упражнений, которыми студенты овладевают на занятиях. При решении задач и упражнений студенты осваивают работу со справочной литературой и основы химической номенклатуры. По всем темам курса предусматривается выполнение контрольных заданий, завершающих разделы блоков. В УМК представлены темы лабораторного практикума, где предусмотрено ознакомление студентов с химическими реактивами, лабораторной посудой и приборами, освоение умений и навыков проведения химического эксперимента.

Программа изучения курса химии на инженерных специальностях 1 – 74 05 01 Мелиорация и водное хозяйство, 1 – 74 04 01 Сельское строительство и обустройство территорий позволяет студентам понять сущность процессов коррозии металлов, а также познакомиться с современными способами защиты металлов. Представления о коррозии металлов, коррозионноустойчивых материалах и защите от коррозии, коррозионных испытаниях, проводимых при разработках и выборе материалов и средств защиты, позволяют будущим специалистам лучше понять и усвоить информацию самостоятельной научно-технической дисциплины – сопротивление материалов.

Список литературы включает наиболее доступные и написанные на современном уровне учебные пособия, причем по своей значимости для данного курса она подразделяется на основную и дополнительную. Проработка всех источников в списке литературы необязательна. Большой ее перечень позволяет студентам пользоваться теми учебными пособиями, которые имеются в библиотеке.

***После изучения дисциплины «Химия» студент должен знать:***

- основные понятия, законы, теории и сущность химических явлений и процессов, которые являются базой для дальнейшего образования инженера;
- новейшие достижения в области химии и перспективы их использования.

***Студент должен уметь:***

- применять основные законы химических систем для решения теоретических и практических задач в инженерной деятельности;
- формулировать в химических терминах конкретные инженерные задачи и находить алгоритмы их решения;
- использовать методы физико-химических исследований в практической деятельности;
- самостоятельно изучать химическую и техническую литературу с целью повышения квалификации.

Изучение химии требует хорошей подготовки в объеме школьной программы по химии и определенной физико-математической подготовки.

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

Согласно типовым учебным планам на изучение дисциплины максимально отводится 160 часов, в том числе 68 аудиторных, из них: лекции – 34, лабораторные занятия – 34 часа.

Авторы надеются, что такой подход к процессу обучения позволит студентам лучше понять и качественно усвоить материал курса химии и в конечном итоге даст возможность получить высокие оценки по модульной системе.

# **1. ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ**

## **ВВЕДЕНИЕ**

Химия – наука о веществах и их превращениях. Понятие о материи и движении, веществе и поле. Предмет химии и его связь с другими дисциплинами. Значение химии в формировании мировоззрения, в изучении природы и развития техники. Химизация народного хозяйства. Химия и охрана окружающей среды. Основные химические понятия и законы.

### **Раздел 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И СИСТЕМАТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

#### **1.1. Строение атома**

Основные сведения о строении атомов. Состав атомных ядер. Изотопы. Современное понятие о химическом элементе. Двойственная корпускулярно-волновая природа электрона. Квантово-механическая модель атома. Квантовые числа. Атомные орбитали. Порядок заполнения атомных орбиталей. Принцип Паули, правило Хунда. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Структура периодической системы. Периодическое изменение свойств химических элементов: радиусы атомов и ионов, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность. Значение периодического закона Д. И. Менделеева.

#### **1.2. Химическая связь и строение молекул**

Механизмы (донорно-акцепторный и обменный) образования химической связи, ее основные типы и особенности. Зависимость типа химической связи от природы соединяющихся элементов: ковалентная, ионная металлическая связь. Основные положения теории валентных связей (ВС). Количественные характеристики химической связи: энергия, длина, дипольный момент. Строение простейших молекул. Полярные и неполярные молекулы. Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь.

#### **1.3. Кристаллическое состояние твердых тел**

Строение кристаллов. Ионные, атомные и молекулярные кристаллы. Зависимость физических свойств кристаллических веществ от природы химической связи между частицами в кристаллах. Понятие о методах исследования строения кристаллов. Полиморфизм и изоморфизм. Реальные кристаллы. Дефекты кристаллической решетки и их влияние на физические свойства твердых тел.

### **Раздел 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

#### **2.1. Энергетика химических процессов**

Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимические законы. Стандартная энтальпия образования химических соединений. Изменение энтальпии системы в различных процессах. Энергетические эффекты при фазовых переходах. Термохимические расчеты. Понятие об энтропии. Изменение энтропии при химических процессах и фазовых переходах. Энергия Гиббса и ее изменение при химических процессах. Направленность химических процессов.

## **2.2. Химическая кинетика**

Скорость химических реакций. Гомогенные и гетерогенные системы. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс, константа скорости реакции. Зависимость скорости химической реакции от температуры; правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Цепные реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Физические методы ускорения химических реакций.

## **2.3. Химическое равновесие**

Необратимые и обратимые процессы. Химическое равновесие. Константа равновесия. Основные факторы, влияющие на сдвиг химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

## **Раздел 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

### **3.1. Свойства химических элементов и простых веществ. Бинарные соединения химических элементов**

Химические элементы в периодической системе. Классификация элементов по химической природе. Характер изменения свойств простых веществ и образованных ими соединений по периодам и группам. Общий обзор бинарных соединений элементов и характер химической связи в них. Бинарные соединения водорода: бинарные кислоты, гидриды. Соединения галогенов – галиды. Соединения кислорода – оксиды и гидроксиды. Сульфиды. Нитриды. Карбиды.

### **3.2. Комплексные соединения**

Строение комплексных соединений. Валентная насыщенность, координационная насыщенность и ненасыщенность в атомах и соединениях. Современные представления о природе химической связи в комплексных соединениях в рамках метода ВС. Понятие о координационном числе и строении комплексных соединений. Диссоциация комплексных соединений. Устойчивость комплексных ионов. Применение комплексных соединений.

### **3.3. Органические соединения**

Строение и свойства органических соединений. Природа химической связи в органических соединениях. Изомерия и строение молекул органических соединений. Специфические особенности органических соединений. Классификация органических соединений. Углеводороды и галоидпроизводные. Кислород- и азотсодержащие органические соединения. Металл-органические соединения.

## **Раздел 4. РАСТВОРЫ**

### **4.1. Растворы неэлектролитов и электролитов**

Общая характеристика дисперсных систем. Истинные растворы. Механизм растворения. Сольватная теория растворов Д. И. Менделеева. Термодинамика процессов растворения. Растворимость. Способы выражения концентрации растворов. Растворы неэлектролитов и их свойства. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Давление пара растворов. Температура кипения, кристаллизация растворов. Законы Рауля. Эбулиоскопия и криоскопия. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация и ее причины. Отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов, электролитов. Сильные и слабые электролиты. Свойства растворов сла-

бых электролитов. Степень диссоциации. Константа, диссоциации. Кислоты, основания, соли с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ионно-обменные реакции в растворах электролитов. Условия протекания таких реакций. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Гидролиз солей. Факторы, влияющие на гидролиз солей.

Химия воды. Свойства воды. Состав природных вод. Жесткость воды. Методы умягчения воды: методы осаждения и методы ионного обмена.

## **4.2. Гетерогенные системы**

Поверхностные явления в дисперсных системах. Различные виды сорбции. Коллоидные системы. Методы получения коллоидных систем. Агрегативная и кинетическая устойчивость гетерогенных дисперсных систем. Структура и электрический заряд коллоидных частиц. Свойства лиофобных и лиофильных коллоидных систем. Явление коагуляции и седиментации. Образование и свойства гелей. Растворы высокомолекулярных веществ.

# **Раздел 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

## **5.1. Электродные потенциалы и электродвижущие силы**

Окислительно-восстановительные процессы. Окислители и восстановители. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Электродные потенциалы. Механизм возникновения электродных потенциалов. Стандартный водородный электрод. Измерение электродных потенциалов. Ряд напряжений и следствие из него. Уравнение Нернста. Гальванические элементы, аккумуляторы. Топливные элементы.

## **5.2. Электролиз**

Сущность электролиза. Последовательность разрядки ионов. Анодное окисление и катодное восстановление. Вторичные процессы при электролизе. Явление перенапряжения. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Применение электролиза для проведения процессов окисления и восстановления. Законы Фарадея. Выход по току. Электролитическое получение и рафинирование металлов. Электролиз расплавов. Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий.

## **5.3. Коррозия металлов**

Основные виды коррозии. Классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия. Коррозия оцинкованного и луженого железа. Методы защиты металлов от коррозии: легирование, электрохимическая защита, защитные покрытия. Ингибиторы коррозии.

# **СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ ХИМИИ**

Свойства металлов и сплавов. Физические свойства металлов. Химические свойства металлов. Получение металлов из руд. Основные методы восстановления металлов из их соединений: пирометаллургия, электрометаллургия, гидрометаллургия. Методы получения металлов высокой степени чистоты. Сплавы металлов. Взаимодействие металлов друг с другом. Интерметаллические соединения и твердые растворы металлов. Физико-химический анализ металлических сплавов. Применение сплавов в современной технике.

Легкие конструкционные металлы. Бериллий, магний, алюминий. Нахождение этих металлов в природе, получение. Физические и химические свойства. Применение этих металлов и сплавов на их основе в технике.

Тяжелые конструкционные металлы. Ванадий, хром, марганец. Нахождение этих металлов в природе, получение. Физические и химические свойства. Применение этих металлов и сплавов на их основе в технике. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома и марганца. Железо, кобальт, никель. Нахождение этих металлов в природе, получение. Физические и химические свойства. Применение этих металлов и сплавов на их основе в технике. Медь, цинк. Нахождение этих металлов в природе, получение. Физические и химические свойства. Применение этих металлов и сплавов на их основе в технике.

Инструментальные и абразивные материалы. Бор, бориды. Углерод и его аллотропные формы. Карбиды, их классификация. Использование карбидов переходных металлов в технике.

Полупроводниковые материалы. Кремний, германий, сурьма. Особенности физических и химических свойств. Нахождение в природе. Методы получения кремния, германия и сурьмы высокой степени чистоты. Использование кремния, германия и сурьмы в качестве полупроводников.

Органические полимерные материалы. Понятие об органических полимерах. Методы синтеза полимеров. Реакция полимеризации и реакции поликонденсации. Особенности внутреннего строения и физико-химические свойства полимеров. Три физических состояния линейных аморфных полимеров. Факторы, определяющие физико-химические и механические свойства полимеров. Материалы, вырабатываемые на основе полимеров. Использование их в технике.

Химизация сельского хозяйства и проблемы экологии. Минеральные удобрения: современное состояние и перспективы развития производства и применение. Азотные удобрения: разновидности, химические основы производства и особенности применения. Калийные удобрения: разновидности, химические основы производства и особенности применения. Фосфорные удобрения: разновидности, химические основы производства и особенности применения. Комплексные удобрения: их структура в общем балансе минеральных удобрений, номенклатура, производство и особенности применения. Органические удобрения, их значение, виды и современные способы применения. Удобрительная ценность отходов химической и пищевой промышленности. Их использование, экологическая экспертиза применения. Микроудобрения: их состав, значение для развития растений и качества биологической продукции, область применения. Технический прогресс и экологические проблемы. Роль химии в решении экологических проблем. Продукты горения топлива и защита воздушного бассейна от загрязнений. Методы малоотходной технологии. Водородная энергетика. Получение и использование водорода. Охрана водного бассейна. Характеристика сточных вод. Методы очистки сточных вод. Методы замкнутого водооборота.

**КАЛЕНДАРНО-ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН**  
 проведения занятий и аттестации по модульно-рейтинговой технологии обучения  
**по дисциплине “ХИМИЯ”**  
 для студентов **1 курса и 2 курса (НИСПО) инженерных специальностей**

№ модуля.	Лекции.		Лабораторные занятия		Аттестация	
	Тема	Дата	Вид занятий	Дата	№ группы	Дата
<b>МОДУЛЬ №1.</b> Основные законы химии. Строение атома. Периодическая система Д.И. Менделеева. Химическая связь.	Введение. Основные химические понятия и законы стехиометрии Строение атома и система химических элементов	1-2 я неделя	Техника безопасности в лаборатории. Валентность и составление формул по валентности. Классы неорганических соединений. Определение эквивалентной массы металла.	1-я неделя 2-я неделя	1 курс, 2 курс (НИСПО)	4-я неделя
	Химическая связь и строение молекул	3-я неделя	Приготовление и определение концентрации растворов.	3-я неделя		
	Энергетика химических процессов	4-я неделя	Скорость химических реакций.	5-я неделя		
<b>МОДУЛЬ №2.</b> Термодинамика и химическая кинетика. Растворы. Электролитическая диссоциация. Гидролиз солей.	Химическая кинетика и химическое равновесие	5-я неделя	Химическое равновесие	6-я неделя	1 курс, 2 курс (НИСПО)	11-я неделя
	Растворы	6-8-я неделя	Электролитическая диссоциация. Ионные процессы.	7-я неделя		
	Химия воды	9-я неделя	Жесткость воды.	8-я неделя		
			Водородный показатель. Гидролиз солей.	9-я неделя		
<b>МОДУЛЬ №3.</b> Коллоидно-дисперсные системы. ОВР Электрохимические процессы.	Коллоидные растворы	10-я неделя	Коллоидно-дисперсные системы.	10-я неделя	1 курс, 2 курс (НИСПО)	17-я неделя
	Окислительно-восстановительные реакции	11-я неделя	Окислительно-восстановительные процессы.	12-я неделя		
	Электродные потенциалы и электродвижущие силы	12-я неделя				
	Электролиз	13-я неделя	Гальванические элементы. Электролиз.	13-я неделя		
	Коррозия металлов	14-я неделя				
	Комплексные соединения. Свойства металлов и сплавов.	15-я неделя	Особенности химических свойств алюминия и цинка.	14-я неделя		
	Органические соединения	16-я неделя	Коррозия металлов и меры борьбы с ней.	15-я неделя		
	Химия полимеров. Химия вязущих веществ	17-я неделя	Комплексные соединения.	16-я неделя		

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ

### МОДУЛЬ №1.

**”Основные законы химии. Строение атома. Периодическая система Д.И. Менделеева. Химическая связь.”**

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Предмет и задачи химии. Основные этапы развития химии. Значение химии в формировании мировоззрения, в изучении природы и развития техники.
2. Международная номенклатура неорганических соединений.
3. Основные понятия химии. Атом. Молекула. Химический элемент. Простое и сложное вещество.
4. Относительные и абсолютные массы атомов и молекул. Моль как мера количества вещества. Молекулярные и немолекулярные вещества.
5. Основные стехиометрические законы: сохранения массы и энергии, кратных отношений, постоянства состава, объемных отношений. Понятие о дальтонидах и бертоллидах.
6. Закон Авогадро. Объединенный закон газового состояния Клапейрона–Менделеева.
7. Химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов.
8. Основные сведения о строении атомов. Состав атомных ядер. Изотопы. Современное понятие о химическом элементе. Двойственная корпускулярно-волновая природа электрона.
9. Квантово-механическая модель атома. Квантовые числа. Атомные орбитали.
10. Порядок заполнения атомных орбиталей. Принцип Паули, правило Хунда.
11. Периодический закон и периодическая система элементов. Структура периодической системы.
12. Периодическое изменение свойств химических элементов: радиусы атомов и ионов, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность. Значение периодического закона Д. И. Менделеева.
13. Механизмы (донорно-акцепторный и обменный) образования химической связи, ее основные типы и особенности.
14. Зависимость типа химической связи от природы соединяющихся элементов: ковалентная, ионная металлическая связь.
15. Основные положения теории валентных связей (ВС).
16. Количественные характеристики химической связи: энергия, длина, дипольный момент.
17. Строение простейших молекул. Полярные и неполярные молекулы. Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь.
18. Строение кристаллов. Ионные, атомные и молекулярные кристаллы.
19. Зависимость физических свойств кристаллических веществ от природы химической связи между частицами в кристаллах.
20. Полиморфизм и изоморфизм. Реальные кристаллы. Дефекты кристаллической решетки и их влияние на физические свойства твердых тел.

**Типовые контрольные задания блоков и модулей  
для студентов инженерных специальностей**

**Модуль №1.**

**”Основные законы химии. Строение атома.  
Периодическая система Д.И. Менделеева. Химическая связь.”**

**Часть А (5 баллов)**

- Десять протонов и десять электронов содержат частицы:  
а)  $Mg^{+2}$ ; б)  $P^{+5}$ ; в)  $Na^{+1}$ ; г)  $Ne^0$ .
- В возбужденном состоянии электронное строение внешнего энергетического уровня атома фосфора:  
а)  $3s^23p^3$ ; б)  $3s^13p^33d^1$ ; в)  $3s^03p^33d^2$ ; г)  $\dots 3s^13p^23d^2$ .
- Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня аниона  $F^{-1}$ :  
а)  $2s^22p^6$ ; б)  $2s^22p^5$ ; в)  $2s^22p^42d^1$ ; г)  $2s^22p^52d^1$ .
- Фактор эквивалентности для расчета молярной массы эквивалента гидрофосфата натрия равен:  
а)  $1/2$ ; б)  $1/3$ ; в)  $1$ ; г)  $1/6$ .
- Ковалентная полярная связь образуется, когда между собой взаимодействуют атомы:  
а) Н и Cl; б) Na и F; в) S и O; г) Cl и Cl.

**Часть Б (5 баллов)**

- Закон сохранения массы. Определить степени окисления всех элементов, участвующих в реакции:



- Оксиды. Химические свойства оксидов на примере  $CO_2$ .
- Как изменяется атомный радиус в ряду элементов: K, Ca, Cr, Mn? У какого элемента сильнее выражены восстановительные свойства?
- Ковалентная неполярная связь. Охарактеризуйте ее и приведите примеры соединений с данным типом связи.
- Напишите электронно-графическую формулу Al, S. Укажите их максимальную валентность.

# ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ № 1.

## ЛЕКЦИЯ № 1. “Введение. Основные химические понятия и законы стехиометрии”

План:

1. Предмет и задачи химии. Химия как наука о веществах и их превращениях.
2. Международная номенклатура неорганических соединений.
3. Основные понятия химии.
4. Основные стехиометрические законы.
5. Химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов.

### 1. Предмет и задачи химии. Химия как наука о веществах и их превращениях

Решение большинства специальных задач базируется на применении основных законов естествознания в условиях практической деятельности человека. Поэтому успешная производственная деятельность немыслима без освоения в той или иной степени наук о природе - в первую очередь, математики, физики и химии.

Курс химии позволяет студентам глубоко изучить химический состав неорганических веществ, живых организмов и закономерности химических процессов, лежащих в основе химических превращений. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах её движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в сельском хозяйстве и в современной экологической практике. В связи с этим представляется необходимым прочное усвоение основных законов химии и теории химии, овладение техникой химических расчётов, выработка навыков самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов.

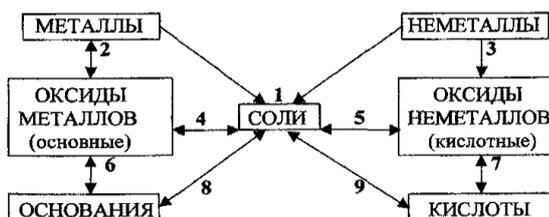
Химия - наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ. Цель изучения химии - освоить современные представления о строениях как атомов и молекул, так и вещества в целом, а также об основных законах, управляющих процессами превращения веществ. В результате необходимо овладеть основами квантово-механического подхода к описанию микромира, строения атомов, молекул и конденсированных форм вещества; понимать обоснование периодического закона; уметь проводить элементарные химико-термодинамические и кинетические расчёты; получить навыки проведения простых химических опытов.

### 2. Международная номенклатура неорганических соединений

Основой химических веществ являются химические соединения. В настоящее время известно около 20 миллионов химических соединений, большинство из них являются органическими. Тем не менее, несколько миллионов химических соединений относятся к неорганическим веществам. Несмотря на столь многочисленный состав, большинство неорганических соединений укладываются в общую схему классификации, которая выглядит следующим образом.

<b>1. Металлы и неметаллы</b>	}	<b>простые вещества</b>
<b>2. Оксиды</b>		<b>сложные вещества</b>
<b>3. Основания</b>		
<b>4. Кислоты</b>		
<b>5. Соли</b>		

Существует связь между указанными классами, что позволяет получать вещества одного класса из веществ другого класса. Такая связь называется *генетической*. Ее удобно отобразить в виде блок-схемы:



Название сложных неорганических веществ даётся как в соответствии с правилами, принятыми в русскоязычной литературе по химии: название электроотрицательной части (аниона) даётся в именительном падеже, название электроположительной части (катиона) – в родительном падеже ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа (III)); а по правилам международной номенклатуре, согласно которой сначала называется катион, а затем анион ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - железо(III)-оксид).

Среди неорганических соединений электролитами являются кислоты, основания, соли.

**Кислоты** - это электролиты, образующие при электролитической диссоциации в качестве катионов только катионы водорода (табл.1). Число ионов водорода, способных образоваться в результате диссоциации одной молекулы кислоты называется *основностью* кислоты. Кислоты могут быть одноосновными ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и многоосновными ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Т а б л и ц а 1. **Формулы и название кислот и кислотных остатков**

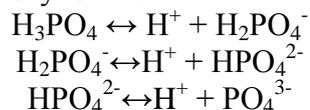
Название кислот	Формулы кислот	Название кислотных остатков средних солей
Фтороводородная (плавиковая)	$\text{HF}$	Фторид
Хлороводородная (соляная)	$\text{HCl}$	Хлорид
Бромоводородная	$\text{HBr}$	Бромид
Иодоводородная	$\text{HI}$	Иодид
Циановодородная	$\text{HCN}$	Цианид
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	Сульфид
Селеноводородная	$\text{H}_2\text{Se}$	Селенид
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Карбонат
Метакремниевая	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	Метасиликат
Ортокремниевая	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	Ортосиликат
Мышьяковая	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	Арсенат
Мышьяковистая	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	Арсенит
Метафосфорная	$\text{HPO}_3$	Метафосфат
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Ортофосфат
Пиро(ди)фосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Пиро(ди)фосфат
Фосфористая	$\text{H}_3\text{PO}_3$	Фосфит
Фосфорноватистая	$\text{H}_3\text{PO}_2$	Гипофосфит
Азотная	$\text{HNO}_3$	Нитрат
Азотистая	$\text{HNO}_2$	Нитрит
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфат
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	Сульфит
Хромовая	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	Хромат
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромат
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	Перманганат
Марганцовистая	$\text{H}_2\text{MnO}_4$	Манганат
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	Гипохлорит
Хлористая	$\text{HClO}_2$	Хлорит
Хлорноватая	$\text{HClO}_3$	Хлорат
Хлорная	$\text{HClO}_4$	Перхлорат

В зависимости от величины степени диссоциации кислоты бывают *сильными* и *слабыми*.

Сильные кислоты являются сильными электролитами, диссоциируют практически полностью, в растворе присутствуют только катионы водорода и анионы кислотного остатка, недиссоциированные молекулы отсутствуют. Примеры сильных кислот: HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>. В ионных уравнениях их формулы пишутся в диссоциированном виде.

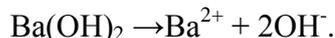
Слабые кислоты являются слабыми электролитами, диссоциированы в незначительной степени, в их водных растворах преобладают недиссоциированные молекулы, присутствует также небольшое количество катионов водорода и анионов кислотного остатка. Вследствие этого, в ионных уравнениях формулы таких электролитов следует писать в недиссоциированном виде. Примеры слабых кислот: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HClO, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HF, большинство карбоновых кислот.

Диссоциация многоосновных кислот протекает *ступенчато*, то есть только часть ионов, образовавшихся на первой ступени, диссоциирует дальше. Пример: диссоциация ортофосфорной кислоты в 0,1 М растворе по отдельным ступеням:

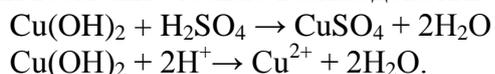


**Основания** - это электролиты, образующие в результате электролитической диссоциации в качестве анионов только анионы OH<sup>-</sup> (гидроксид-ионы). Число гидроксид-ионов, приходящихся на один катион металла, называется *кислотностью* основания. Соответственно, бывают одно-кислотные (NaOH, KOH) и многокислотные (Ca(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>) основания.

Основания делятся на сильные (щелочи) и слабые. Заметные концентрации гидроксид-ионов в растворе могут создать только сильные основания - щелочи. Щелочами являются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>). Все остальные основания являются слабыми. Гидроксиды бериллия и магния не являются щелочами. Причем Be(OH)<sub>2</sub> - амфотерное основание, Mg(OH)<sub>2</sub> - слабое, но не амфотерное основание. Аммоний гидроксид NH<sub>4</sub>OH (NH<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O) является слабым растворимым основанием, образуется при растворении аммиака в воде. Все щелочи - сильные электролиты, диссоциируют полностью и необратимо:



В ионных уравнениях формулы щелочей следует писать в диссоциированном виде. Щелочи изменяют окраску индикаторов (фенолфталеин - малиновый; лакмус - синий; метилоранж - желтый); они взаимодействуют с кислотами (реакция нейтрализации), кислотными и амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами, солями (в случае образования нерастворимого основания), Нерастворимые основания не могут создать заметной концентрации ионов OH<sup>-</sup>, поэтому ряд свойств, присущих щелочам для них нехарактерен. В уравнениях реакций формулы нерастворимых оснований следует писать в недиссоциированном виде. Для нерастворимых оснований возможно только взаимодействие с растворами кислот (реакция нейтрализации):



**Солями** называются сложные вещества, образованные катионами металла (а также аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) и анионами кислотного остатка. Соли можно рассматривать как продукты нейтрализации кислот и оснований. Продуктами полной нейтрализации являются *средние* соли, состоящие только из катионов металлов и кислотных остатков (NaCl, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Нейтрализация многоосновных кислот и многокислотных оснований может осуществляться неполностью, при этом образуются *кислые* и *основные* соли.

Примеры. *Кислые соли*: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – аммоний гидроортофосфат; Ca(HS)<sub>2</sub> – кальций гидросульфид; NaHCO<sub>3</sub> – натрий гидрокарбонат или питьевая сода.

*Основные соли*: ZnOHCl - цинк гидроксохлорид; (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – медь(II) гидроксокарбонат или малахит. *Комплексные соли* содержат комплексные ионы: Na[Al(OH)<sub>4</sub>] - тетрагидроксоалю-

минат натрия. Соли являются сильными электролитами, в водном растворе полностью диссоциируют на катион металла и анион кислотного остатка:  $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ .

В ионных уравнениях реакций формулы растворимых солей следует писать в диссоциированном виде.

### 3. Основные понятия химии

В химических расчетах используется единица количества вещества – *моль*. Один моль любого вещества содержит число Авогадро ( $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ ) частиц, из которых оно состоит. Масса одного моль вещества называется *молярной массой (M)*

### 4. Основные стехиометрические законы

*Стехиометрия* – раздел химии, который рассматривает количественные соотношения между реагирующими веществами. Теоретической основой расчетов количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в уравнениях химических реакций являются фундаментальные законы химии, часто называемые стехиометрическими законами.

#### 4.1. Закон сохранения массы и энергии: (Ломоносов, 1748)

Масса веществ, вступающих в реакцию равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции:  $\text{Ca} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$

$$40 + 71 = 111$$

М.В. Ломоносов связывал закон сохранения массы веществ с законом сохранения энергии. Взаимодействие массы и энергии выражается уравнением А. Эйнштейна:

$$E=mc^2; \quad c=3 \cdot 10^8 \text{ м/с.}$$

**Современная формулировка:** В изолированной системе сумма масс (энергий) веществ до химической реакции равна сумме масс (энергий) образовавшихся веществ после реакции.

#### 4.2. Закон постоянства состава (Пруст, 1808)

Любое сложное вещество молекулярного строения независимо от способа получения имеет постоянный качественный и количественный состав. В природе существуют вещества с молекулярной и кристаллической (ионной) структурой: вещества с постоянным составом – дальтониды ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_2$ ); вещества переменного состава – бертоллиды (от  $\text{TiO}_{0,7}$  до  $\text{TiO}_{1,3}$ ).

#### 4.3. Закон кратных отношений (Дальтон, 1803)

Атомы в молекуле, а также их массы относятся друг к другу как небольшие целые числа.  $\text{C} : \text{H} = 1 : 2$ ;

Если два элемента образуют между собой более одного соединения, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

#### 4.4. Закон простых объёмных отношений (Гей-Люссак, 1808)

Объёмы вступающих в реакцию газов, а также объёмы газообразных продуктов реакции относятся между собой как небольшие целые числа.  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ ;  $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) : V(\text{NH}_3) = 1:3:2$ .

#### 4.5. Закон Авогадро

В равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (p,t) содержится одинаковое число молекул.

Следствие 1: Один моль любого газа в нормальных условиях занимает объём = 22,4 л/моль –  $V_m$  молярный объём. Н.у. :  $p = 1 \text{ атм} ; 101 \text{ кПа}, T = 0^\circ \text{C} ; 273^\circ \text{K}$ .

Следствие 2: Отношение плотностей двух газов прямо пропорционально отношению их молярных масс:  $\rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2 = D$ ;  $D(\text{H}_2) = \frac{M(\text{газа})}{2}$ ;  $D(\text{возд.}) = \frac{M(\text{газа})}{29}$

#### 4.6. Закон Менделеева – Клапейрона

$$pV = nRT; \quad R = 8,314; \text{ если } p = \text{Па}, V = \text{м}^3; \\ R = 0,082; \text{ если } p = \text{атм}, V = \text{л.}$$

#### 4.7. Объединённый газовый закон.

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0}$$

## 5. Химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов

Введение в химию понятия эквивалент позволило сформулировать закон эквивалентов: вещества друг с другом взаимодействуют в строго пропорциональных соотношениях. При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона: отношения масс веществ вступивших в реакцию прямо пропорционально отношению молярных масс их эквивалентов,  $m_1/m_2 = M_{\text{ЭКВ}1}/M_{\text{ЭКВ}2}$ .

Эквивалент – условная или реальная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции соответствует одному катиону  $\text{H}^+$ , а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону. Реальная частица – молекула, атом или ион, условная частица – определенная часть молекулы, атома или иона.

Фактор эквивалентности ( $f_{\text{ЭКВ}}$ ) – доля условной или реальной частицы эквивалента вещества.  $f_{\text{ЭКВ}} = 1/z$ , где  $z$  – степень окисления элемента или число эквивалентности;

$$f_{\text{ЭКВ}} \leq 1; f_{\text{ЭКВ}}(\text{O}^{2-}) = 1/2$$

$M_{\text{ЭКВ}}(x)$  – молярная масса эквивалента – это молярная масса 1 моль эквивалента вещества; рассчитывается по формуле  $M_{\text{ЭКВ}}(x) = M(x) \cdot f_{\text{ЭКВ}}$ .

При вычислении молярных масс эквивалентов веществ необходимо учесть следующее:

- молярная масса эквивалента оксида равна сумме молярных масс эквивалентов кислорода и элемента, входящего в состав оксида;
- молярная масса эквивалента кислоты равна:  
 $M_{\text{ЭКВ}}(\text{к-ты}) = M(\text{к-ты}) \cdot f_{\text{ЭКВ}}$ , где  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{к-ты}) = 1/\text{число } \text{H}^+$
- молярная масса эквивалента основания равна:  
 $M_{\text{ЭКВ}}(\text{осн}) = M(\text{осн}) \cdot f_{\text{ЭКВ}}$ , где  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{осн}) = 1/\text{число } \text{OH}^-$
- молярная масса эквивалента соли равна:  
 $M_{\text{ЭКВ}}(\text{соли}) = M(\text{соли}) \cdot f_{\text{ЭКВ}}$ , где  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{соли}) = 1/(\text{число } \text{Me} \cdot \text{ст. ок. Me})$
- молярная масса эквивалента сложного вещества не является величиной постоянной, а зависит от химической реакции, в которой принимает участие данное соединение.

для нитрата дигидроксовисмута (III)



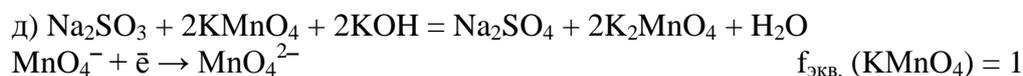
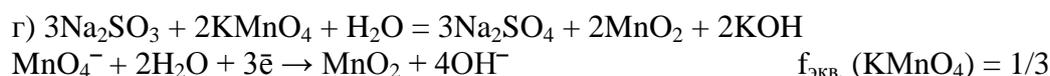
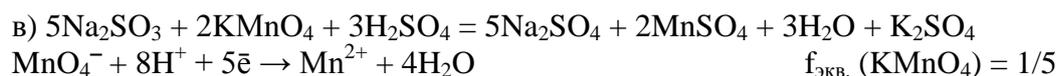
$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3) = 1/1$ ;  $M_{\text{ЭКВ}}(\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3) = M(\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3) \cdot f_{\text{ЭКВ}} = 305 \cdot 1/1 = 305 \text{ г/моль}$ ;  
количество вещества эквивалента  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  равно 1.

$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) = 1/1$ ;  $M_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) = 56 \cdot 1/1 = 56 \text{ г/моль}$ ;

количество вещества эквивалента KOH равно 1

- Эквивалентные объёмы газов:  $V_{\text{ЭКВ}}(1/2 \text{H}_2) = 11,2 \text{ л/моль}$ ;  $V_{\text{ЭКВ}}(1/4 \text{O}_2) = 5,6 \text{ л/моль}$ .

Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях. Рассмотрим это на примере:



## Тема самостоятельной работы

### Тема. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ

**Цель:** расширение и углубление базовых знаний студентов по основным положениям атомно-молекулярного учения и законам стехиометрии.

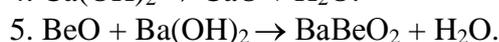
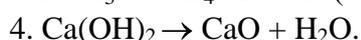
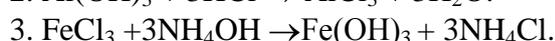
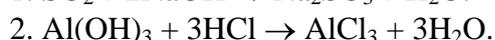
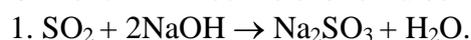
**Задачи:** закрепить основные понятия и законы химии; рассмотреть эквивалент и закон эквивалентных отношений; усвоить свойства основных классов неорганических соединений, знать их особенности; приобрести навыки решения задач.

#### Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** Дать ответы на предложенные теоретические вопросы, используя лекционный материал и учебные пособия.

**Задание 2.** Химические свойства оснований.

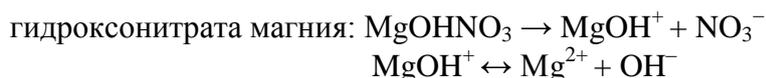
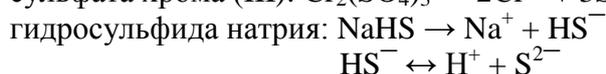
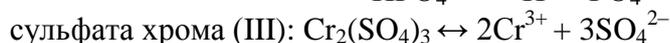
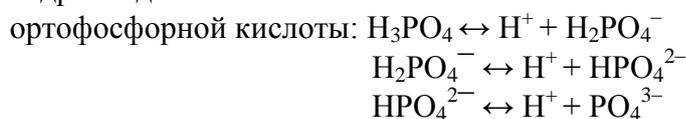
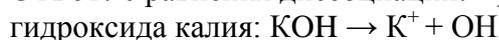
Ответ. Химические свойства оснований:



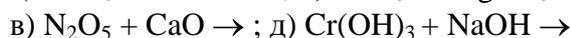
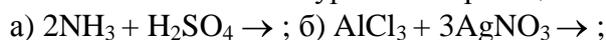
Ступенчатая диссоциация  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaOH}^+ + \text{OH}^-$ ;  $\text{BaOH}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{OH}^-$ .

**Задание 3.** Написать уравнения диссоциации следующих соединений: гидроксида калия, ортофосфорной кислоты, сульфата хрома (III), гидросульфида натрия гидроксонитрата магния

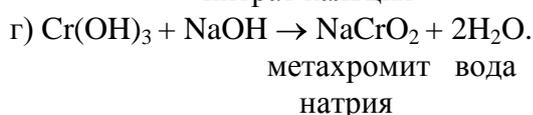
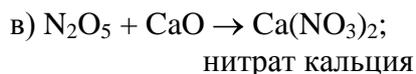
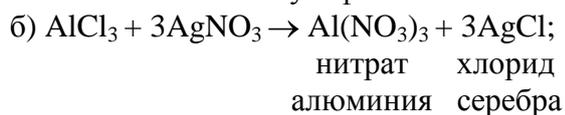
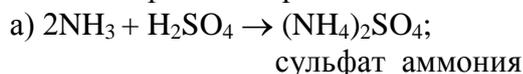
Ответ. Уравнения диссоциации:



**Задание 4.** Закончить уравнения реакций и назвать продукты:



Ответ. Уравнения реакций:



**Задание 5.** Найти массу, объем, число молекул, которые содержатся в 5 моль  $\text{N}_2$ .

Ответ:  $M(\text{N}_2) = 28$  г/моль;

$V = V_m \cdot n = 22,4 \cdot 5 = 112$  л;  $m = M \cdot n = 28 \cdot 5 = 140$  г;

$N_{\text{мол}} = N_A \cdot n = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5 = 3,1 \cdot 10^{24}$  молекул.

**Задание 6.** Рассчитать молярные массы эквивалентов: а) в соединениях:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

б) по реакции:  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Ответ: Расчет молярных масс эквивалентов:

а) в соединениях:  $\text{CrO}_3$ :  $M_{\text{экв}}(\text{CrO}_3) = 52 \cdot 1/6 + 16 \cdot 1/2 = 16,7$  г/моль;

$\text{Mn}(\text{OH})_4$ :  $M_{\text{экв}}(1/4\text{Mn}(\text{OH})_4) = 123 \cdot 1/4 = 30,7$  г/моль;

$\text{HNO}_2$ :  $M_{\text{экв}}(\text{HNO}_2) = 1 \cdot 47 = 47$  г/моль;

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :  $M_{\text{экв}}(1/6\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310 \cdot 1/6 = 51,7$  г/моль;

б) по реакции:  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

$M_{\text{экв}}(1/2\text{N}_2\text{O}_5) = 108 \cdot 1/2 = 54$  г/моль.

**Задание 7.** Получить и назвать соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{HNO}_2$ .

Ответ. Получение солей:

$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{FeOHNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;

гидроксонитрит железа (II)

$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

железо(II) нитрит

**Задание 8.** Осуществить превращения: углерод  $\rightarrow$  оксид углерода (IV)  $\rightarrow$  гидрокарбонат магния  $\rightarrow$  карбонат магния  $\rightarrow$  оксид углерода (IV)  $\rightarrow$  оксид углерода (II).

Ответ. Уравнения химических реакций превращений:

1)  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ;

2)  $2\text{CO}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ;

3)  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

4)  $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{MgO}$ ;

5)  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ .

### Вариант 1

1. Закон кратных отношений.

2. Химические свойства основных оксидов.

3. Написать уравнения диссоциации следующих соединений:

а) гидроксида бария; б) азотной кислоты; в) карбоната натрия; г) гидроксохлорида кальция;

д) гидросульфида калия.

4. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:

а)  $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$

в)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

б)  $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$

г)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow$

5. Рассчитать объем, число моль и молекул, которое содержится в 10 г  $\text{H}_2$ .

6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:

а) в соединениях:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;

б) по реакции:  $\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_4$ .

7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

8. Осуществить превращения: цинк  $\rightarrow$  цинкат натрия  $\rightarrow$  гидроксид цинка  $\rightarrow$  хлорид цинка.

### Вариант 2

1. Закон Авогадро.

2. Химические свойства кислотных оксидов.

3. Написать уравнения диссоциации следующих соединений:

а) гидроксида аммония; б) серной кислоты; в) нитрата бария; г) гидроксобромида железа (II);

д) дигидрофосфата натрия.

4. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:

а)  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

в)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$

б)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \rightarrow$

г)  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_5 \rightarrow$

5. Рассчитать число молекул, массу и объем в 2 моль  $\text{O}_2$ .

6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:
  - а) в соединениях:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;
  - б) по реакции:  $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
8. Осуществить превращения: оксид свинца (II)  $\rightarrow$  п्लомбита натрия  $\rightarrow$  нитрата свинца (II)  $\rightarrow$  гидроксида свинца (II).

### Вариант 3

1. Закон сохранения массы и энергии.
2. Химические свойства амфотерных оксидов.
3. Написать уравнения диссоциации следующих соединений: а) сульфата калия; б) ортофосфорной кислоты; в) гидроксида бария; г) гидросульфида калия; д) гидроксохлорида магния.
4. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:
 

а) $\text{BeO} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$	в) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
б) $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow$	г) $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow^t$
5. Рассчитать массу, число моль и объем, если имеется  $3,01 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{N}_2$ .
6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:
  - а) в соединениях:  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;
  - б) по реакции:  $\text{BaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_4$ .
7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
8. Осуществить превращения: оксид серы (IV)  $\rightarrow$  сульфит натрия  $\rightarrow$  нитрат натрия  $\rightarrow$  нитрит натрия.

### Вариант 4

1. Закон постоянства состава.
2. Химические свойства кислот на примере соляной кислоты.
3. Написать уравнения диссоциации следующих соединений: а) хромата калия; б) серной кислоты; в) гидроксида алюминия; г) гидроксонитрата бария; д) гидрофосфата натрия.
4. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:
 

а) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	в) $\text{CrCl}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$
б) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \rightarrow$	г) $\text{ZnO} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
5. Рассчитать объем, число моль и молекул, которые содержится в 17 г  $\text{H}_2\text{S}$ .
6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:
  - а) в соединениях:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{LiOH}$ ;
  - б) по реакции:  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
8. Осуществить превращения: оксид олова (IV)  $\rightarrow$  станат натрия  $\rightarrow$  нитрат олова (IV)  $\rightarrow$  гидроксид олова (IV).

### Вариант 5

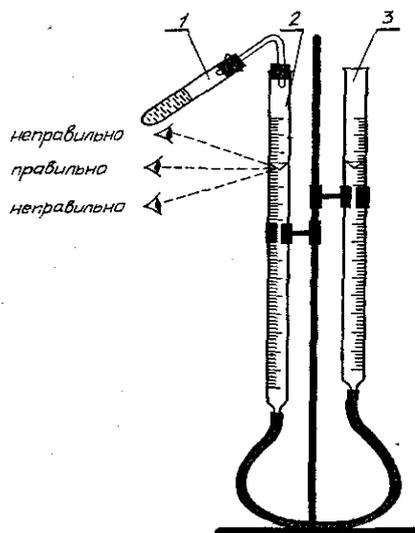
1. Закон эквивалентов.
2. Химические свойства оснований на примере гидроксида натрия.
3. Написать уравнения диссоциации следующих соединений: а) сульфата натрия; б) гидроксида калия; в) гидрокарбоната калия; г) пиррофосфорной кислоты; д) гидроксонитрата бария.
4. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:
 

а) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$	в) $\text{HNO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow$
б) $\text{NaOH} + \text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow$	г) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightarrow$
5. Рассчитать массу, число молекул и моль, которое содержится в 44,8 л  $\text{Cl}_2$ .
6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:
  - а) в соединениях:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ;
  - б) по реакции:  $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{Na}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ .
7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
8. Осуществить превращения: нитрат марганца (II)  $\rightarrow$  оксид марганца (IV)  $\rightarrow$  манганит калия  $\rightarrow$  гидроксид марганца (IV).

**Лабораторная работа**  
**“Определение молярной массы эквивалента металла**  
**методом вытеснения водорода из кислоты”**

Этот метод применяется для определения молярных масс эквивалентов тех металлов, которые способны вытеснять водород из разбавленных кислот и щелочей.

Приборы и реактивы: прибор для определения молярной массы эквивалента металла, термометр, барометр, мерный цилиндр на 25 мл, навеска металла, соляная кислота (10%-ный раствор).



**Рис. 1. Прибор для определения молярной массы эквивалента металла**

Прибор для определения молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода из кислоты состоит из пробирки 1 и двух бюреток 2 и 3, заполненных наполовину водой и соединенных внизу резиновой трубкой (рис. 1.).

Перед началом работы необходимо испытать прибор на герметичность. Для этого, плотно закрыв пробирку 1 и бюретку 2, необходимо опустить бюретку 3 так, чтобы уровень жидкости в ней был ниже, чем в бюретке 2, и закрепить бюретку 3. Если в течение 1-2 мин уровень воды в бюретках будет неподвижен, то прибор герметичен, можно приступать к работе.

В пробирку 1 налить 5-6 мл 10%-ного раствора соляной кислоты и внести в нее навеску металла, завернутую в бумагу. Навеска металла не должна касаться кислоты. Установить бюретку так, чтобы положения нижнего мениска воды в бюретках были на одном уровне (глаз должен находиться на одной прямой с мениском). Записать положения мениска в бюретке 2. Затем наклонить пробирку 1, чтобы металл упал на дно. Наблюдать выделение водорода и вытеснение воды из бюретки 2 в бюретку 3. По окончании реакции следует подождать 5-8 мин, пока газ примет комнатную температуру. После этого привести воду в бюретках к одному уровню, т. е. создать в бюретке 2 давление, равное атмосферному. По положению нижнего мениска воды в бюретке 2 определить и записать объем выделившегося водорода, который равен разности двух отсчетов до и после реакции металла с кислотой. Записать условие опыта: температуру и барометрическое давление.

**Запись экспериментальных данных и расчет:**

Масса металла (г)  $m_{\text{мет.}}$

Объем выделившегося водорода (мл)  $V$ .

Температура (С°) опыта  $t$  Абсолютная температура (°К) опыта  $T=273^\circ+t$

Атмосферное давление (мм рт. ст.)  $p$

Давление насыщ. водяного пара при температуре опыта ( мм рт. ст.)  $h$

Парциальное давление водорода (мм рт. ст.)  $p_1=p-h$

Расчет молярной массы эквивалента металла.

**Первый способ.** Применив уравнение состояния идеального газа Клайперона-Менделеева  $p_1 V = m_{H_2} / M_{(H_2)} RT$ , вычислим массу водорода  $H_2$  в измеренном объеме:

$$m_{H_2} = p_1 \cdot V \cdot M_{(H_2)} / R \cdot T ;$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $0,082 \text{ л} \times \text{атм} / \text{моль} \times \text{К}$ ;

$8,31 \text{ Дж} / \text{моль} \text{ К}$  или  $62360 \text{ мм рт. ст.} / \text{град. моль}$ ;

$M_{(H_2)}$  – молярная масса водорода.

На основании закона эквивалентов вычислить эквивалентную массу металла:

$$m_{H_2} / m_{\text{мет}} = M_{\text{экв}(H_2)} / M_{\text{экв}(\text{мет})}.$$

**Второй способ.** Привести по уравнению объединенного закона (Клайперона)  $p \cdot V / T = p_0 \cdot V_0 / T_0$  объем выделившегося водорода к нормальным условиям: где  $p_0$  – нормальное атмосферное давление ( $760 \text{ мм рт. ст.}$ );  $T_0$  – нормальная абсолютная температура ( $273 \text{ К}^\circ$ ). По закону эквивалентов  $V_{H_2} / m_{\text{мет}} = V_{\text{экв}(H_2)} / M_{\text{экв}(\text{мет})}$  вычислить молярную массу эквивалента металла.  $V_{\text{экв}}(H_2) = 11\,200 \text{ мл}$ .

Зарисовать схему прибора. Рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта:

абс. ошибка =  $M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{теор.} - M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{экспер.}$ ;

отн. ошибка =  $(M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{теор.} - M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{экспер.}) \cdot 100\% / M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{теор.}$

### Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой

Температура, °С	Давление пара, мм. рт. ст.	Температура, °С	Давление пара, мм. рт. ст.
0	4,58	22	19,83
5	6,54	23	21,09
10	9,21	24	22,38
15	12,79	25	23,76
16	13,63	30	31,82
17	14,53	40	55,32
18	15,48	50	92,51
19	16,48	60	149,38
20	17,54	70	233,70
21	18,65		

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Что называется химическим эквивалентом? Является ли химический эквивалент постоянной величиной?

2. Мышьак образует два оксида, из которых один содержит  $5,2\%$  As, а другой —  $75,7\%$  As. Определить молярные массы эквивалентов.

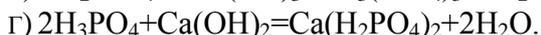
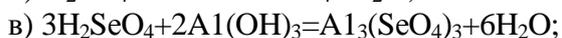
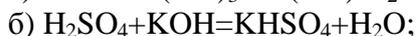
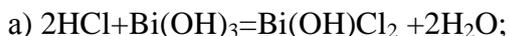
3. Молярная масса эквивалента металла в 2 раза больше, чем молярная масса эквивалента кислорода. Во сколько раз масса оксида больше массы металла?

4. Для растворения  $15,8 \text{ г}$  металла потребовалось  $14,7 \text{ г}$  серной кислоты. Определить молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (н. у.).

5. Определить молярные массы эквивалентов оксидов азота ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$ ).

6. Определить молярную массу эквивалента  $H_2SO_4$  в реакциях образования с раствором  $NaOH$ : а) гидросульфата натрия, б) сульфата натрия.

7. Определить молярные массы эквивалентов кислот и оснований в следующих реакциях:



## ЛЕКЦИЯ № 2. “Строение атомов”

План:

1. Основные понятия.
2. Квантовые числа
3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней

### 1. Основные понятия

Строение вещества – учение о том, какие силы определяют его состав и структуру. В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие между ними силы определяются взаимодействием заряженных элементарных частиц – электронов и протонов. При изучении строения вещества принята естественная последовательность: сначала изучают строение атомов, а затем – строение состоящих из них молекул и немолекулярных веществ, то есть химическую связь между атомами.

До конца XIX века полагали, что атом – неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности урана и некоторых других элементов (А. Беккерель, 1896 г.) и объяснение её расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903 г.), а также открытие электрона, как составной части атома (Дж. Стоней, 1881 г.; Дж. Томсон, 1897 г.), доказали сложное строение атома.

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка  $10^{-6}$  нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка  $10^{-1}$  нм (т.е. в 100000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой. Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц – протонов (p) и незаряженных частиц – нейтронов (n), имеющих примерно одинаковые массы (табл. 2.). При этом абсолютные величины зарядов частиц принято выражать в единицах заряда электрона –  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл = 1 ед. заряда.

Т а б л и ц а 2. Свойства элементарных частиц

Частица (символ)	Местоположение в атоме	Относительный заряд	Относительная масса (а.е.м.)
Протон (p)	в ядре	+1	1,00728
Нейтрон (n)	в ядре	0	1,00867
Электрон (e)	в оболочке	-1	0,00055

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, равным его заряду Z. Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра (или число протонов в ядре), относятся к одному и тому же элементу. Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различное число нейтронов в ядре (N), называются изотопами. Например, изотопами элемента кальция являются  $^{40}_{20}\text{Ca}$  (20p + 20n),  $^{42}_{20}\text{Ca}$  (20p+22n) и  $^{43}_{20}\text{Ca}$  (20p+23 n).

Обратите внимание: состав ядра изотопа указывается цифрами перед символом элемента. При этом верхний индекс обозначает общее число протонов и нейтронов (нуклонов). Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют массовым числом (A). Нижний индекс обозначает число протонов (Z), а разность между ними равна числу нейтронов  $N = A - Z$ . Сумма масс протонов и нейтронов атомного ядра всегда несколько больше, чем масса ядра. Например, масса ядра изотопа  $^4_2\text{He}$ , содержащего два протона и два нейтрона, составляет 4,001506 а.е.м., а сумма масс этих четырех нуклонов равна 4,031882. Разница (дефект массы) составляет 0,030376 а.е.м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:  $E = mc^2$ .

В настоящее время для всех элементов известны изотопы: всего около 300 устойчивых и более 1400 неустойчивых (радиоактивных). Определяют их по массам (масс-спектрометрия), а радиоактивные – по спектрам излучения. Исследования, проведенные в конце XIX века и начале XX, показали неприменимость законов классической физики для описания поведения мик-

рообъектов. На основе этих исследований была создана новая наука – квантовая ( волновая) механика, в основе которой лежат представления о квантовании энергии и двойственной ( корпускулярно-волновой) природе микрочастиц.

Химические свойства атомов определяются их электронными оболочками, поэтому химикам необходимо знать строение этих оболочек; это, в свою очередь, означает необходимость описания состояния электронов в атоме. В основе квантовой теории электронного строения атома лежат рассматриваемые ниже экспериментальные данные. Атомный спектр является важнейшей характеристикой атома и отражает его внутреннее строение. Планетарная модель Резерфорда противоречила факту устойчивого существования атомов. В результате ускоренного движения электрона расходуется энергия его электростатического взаимодействия с ядром и, согласно расчетам, через  $10^{-8}$  с электрон должен упасть на ядро. Согласно модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться непрерывно за счет излучения, образующего сплошной спектр. Однако экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют линейчатый ( дискретный) характер. Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Например, спектр атома железа насчитывает свыше 5 тысяч линий. Наиболее простой спектр у атома водорода. В видимой области спектра атома водорода имеется только 4 линии. Из этого следует, что атом может находиться в нескольких ( многих) энергетических состояниях, но они не непрерывны, а прерывисты, то есть квантованы. Переход из одного состояния в другое происходит скачком. При этом излучается или поглощается электромагнитное излучение определенной частоты и длины волны. Из электрохимических исследований, проведенных в первой половине 19-го столетия, стало очевидно, что атомы могут нести положительный или отрицательный заряд, поскольку они выделяются на катоде или аноде при электролизе. В 1870 году Стони пытался определить величину единичного заряда, связанного с одним одновалентным атомом и названного им электроном. Заряд и масса электрона были определены позже Р. Малликеном (1909 г.): заряд  $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл; а масса покоя электрона  $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  кг.

В опытах по рассеянию  $\alpha$ -частиц ( $\text{He}^{2+}$ ) Э. Резерфордом было показано, что почти вся масса атома сосредоточена в очень малом объеме – положительно заряженном ядре. Согласно модели Резерфорда, вокруг ядра на относительно большом расстоянии непрерывно движутся электроны, причем их число таково, что в целом атом электрически нейтрален. Диаметр ядра примерно в  $10^5$  раз меньше атома, а масса одного протона примерно в 2000 раз больше массы электрона.

Для объяснения особенностей спектров излучения нагретых тел немецким ученым М. Планком в 1900 г. была предложена теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями – квантами, величина которых зависит от частоты излучаемого света. Энергия кванта ( $E$ ) пропорциональна частоте излучения (колебания)  $\nu$ :  $E = h\nu$ , где  $E$  – энергия кванта (Дж);  $\nu$  – частота,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\lambda$  – длина волны излучения (см);  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  ( Дж.с) – постоянная Планка ( мера дискретности). Постоянная Планка – одна из фундаментальных постоянных, она входит во все квантово-механические соотношения. Согласно уравнению Планка энергия частицы может меняться на величины, кратные  $h\nu$ . Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое. Таким образом, происхождение линейчатых спектров можно объяснить как результат перехода электронов в атоме между дискретными состояниями, обладающими дискретными значениями энергии. Построенная на этих представлениях модель атома водорода по Бору позволила рассчитать его спектр, при этом результаты хорошо совпали с экспериментальными данными. Однако, она оказалась непригодной для объяснения строения сложных атомов, начиная с гелия. Даже для атома водорода она не объясняет тонкую структуру линейчатого спектра этого элемента. В дальнейшем В. Гейзенберг (Германия) истолковал взаимосвязь волновых и корпускулярных свойств элементарных частиц в виде соотношения неопределенностей. Согласно этому принципу невозможно в данный момент времени точно определить местонахождение частицы и ее импульс  $P = mv$ :

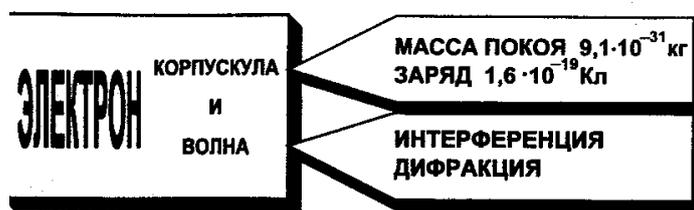
$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Современная теория строения атома была впервые предложена австрийским физиком Э. Шредингером (1925–1926), который объединил в едином волновом уравнении описание движения электрона как частицы с его описанием в виде волны. Уравнение Шредингера – фундаментальное уравнение квантовой механики. Оно описывает движение электронов в атоме с учетом их двойственной природы:

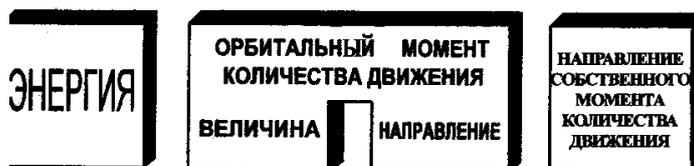
$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка;  $m$  – масса электрона;  $E$  – его полная энергия;  $U$  – потенциальная энергия,  $x, y, z$  – координаты;  $\psi$  – волновая функция электрона – амплитуда его волнового движения в трёхмерном пространстве.

При решении уравнения Шредингера находят энергию электрона и его волновую функцию  $\psi$ . Точное решение уравнения получается для атома водорода или водородоподобных ионов, а для многоэлектронных систем используются различные приближения. Квадрат волновой функции  $\psi^2$  определяет вероятность обнаружения электрона на том или ином расстоянии от ядра атома (рис. 2).



### Характеристики состояния электрона в атоме



### Квантовые числа

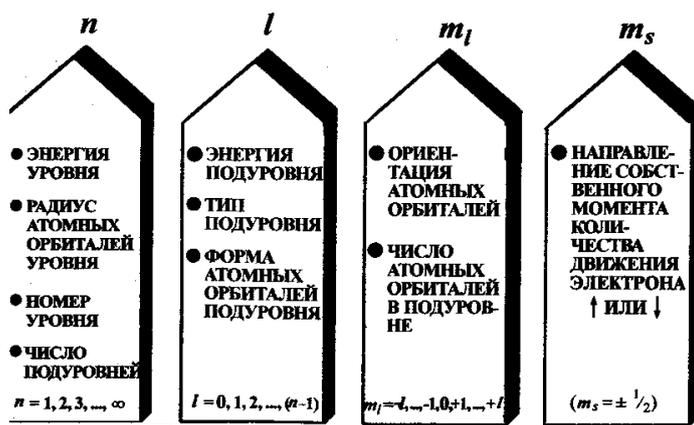


Рис. 2. Электрон в атоме

Согласно принципу Гейзенберга невозможно одновременно определить положение частицы в пространстве и её импульс. Следовательно, нельзя рассчитать траекторию движения электрона в поле ядра, можно лишь оценить вероятность его нахождения в атоме с помощью волновой функции  $\psi$ , которая заменяет классическое понятие траектории. Волновая функция  $\psi$  характеризует амплитуду волны в зависимости от координат электрона, а ее квадрат  $\psi^2$  определяет вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства. В связи с новыми представлениями о движении электронов в атомах в квантовой механике появляется новое понятие – атомная орбиталь.

Атомная орбиталь (АО) – область атомного пространства, в которой движется электрон; область наиболее вероятного нахождения электрона. Форму АО определяет траектория движения электрона. Атомная орбиталь характеризуется энергией, формой и направлением в пространстве. Все эти характеристики квантованы (изменяются скачками), они описываются с помощью квантовых чисел.

## 2. Квантовые числа

Состояние электрона в атоме описывают четыре квантовых числа, которые характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, то есть изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

**Главное квантовое число ( $n$ )** характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер энергетического уровня. Главное квантовое число имеет значения от 1 до  $\infty$  ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ ). Иногда энергетические уровни обозначают буквами K, L, M, N . . . , которые соответствуют численным значениям 1, 2, 3, 4. . . . Чем меньше  $n$ , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром.

**Орбитальное квантовое число ( $l$ )** определяет форму атомной орбитали, характеризует энергетический подуровень и принимает значения от 0 до  $(n-1)$ , то есть  $n$  значений. Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g$$

Электроны с одинаковым значением  $l$  образуют в атоме энергетический подуровень (рис. 3).

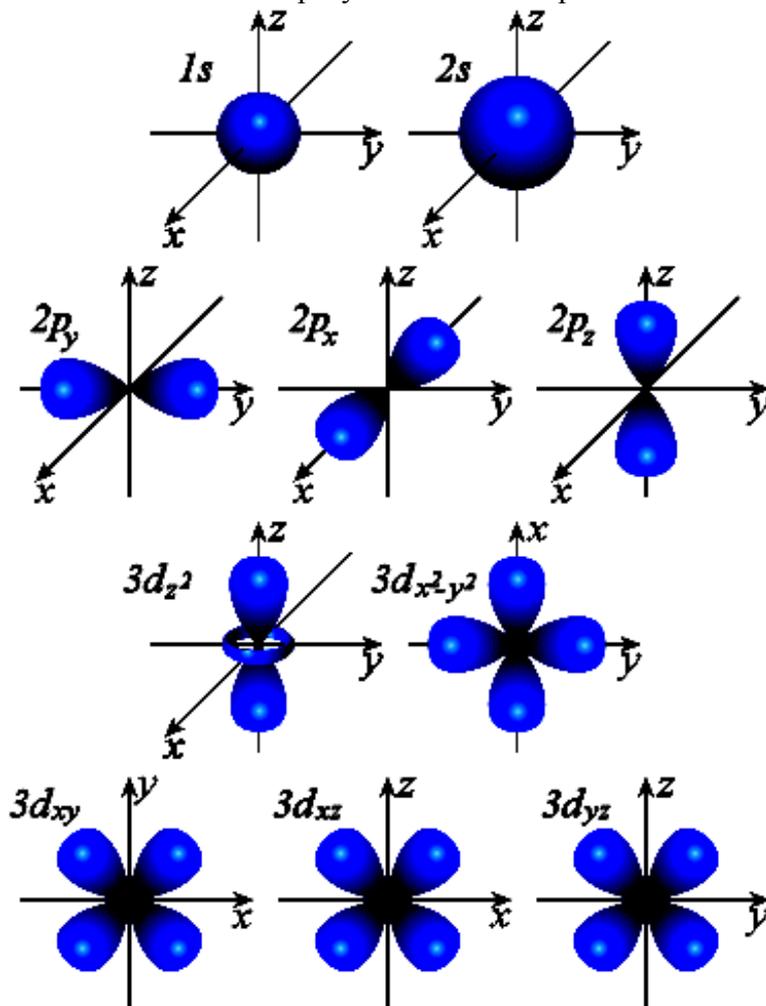


Рис. 3. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах

Каждому значению  $l$  соответствует орбиталь определенной формы. Решение уравнения Шредингера показало, что  $s$ -орбиталь ( $l = 0$ ) имеет форму шара,  $p$ -орбиталь ( $l = 1$ ) – форму гантели и т. д.. Для электронов первого энергетического уровня ( $n = 1$ ) возможна только одна форма орбитали ( $s$ ), для второго ( $n = 2$ ) – две ( $s$  и  $p$ ) и т. д. Таким образом, энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для  $n = 1$  возможен только один подуровень с  $l = 0$ , для  $n = 2$  – два с  $l = 0$  и  $l = 1$  и т. д. (табл.3.).

Т а б л и ц а 3. **Обозначение орбитального квантового числа и подуровней**

$n$ (энергетический уровень)	$l$ (энергетический подуровень)	Обозначение подуровней
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого  $n = 1$  и  $l = 0$ , обозначают 1s. Состояние 4p означает, что электрон находится на четвертом энергетическом уровне ( $n = 4$ ); форма орбитали соответствует гантели ( $l = 1$ ) и т.д.

**Магнитное квантовое число ( $m$ )** – характеризует пространственную ориентацию орбитали. Оно зависит от орбитального квантового числа и принимает значения от  $-l$  до нуля и от нуля до  $+l$ . Например, если орбитальное квантовое число равно 0 ( $s$ -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет одно значение (0), если орбитальное квантовое число равно 1 ( $p$ -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет три значения:  $-1$ , 0 и  $+1$ , а если орбитальное квантовое число равно 2 ( $d$ -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет пять значений:  $-2$ ,  $-1$ , 0,  $+1$  и  $+2$  и т.д. Таким образом, для каждого значения  $l$  имеется  $(2l + 1)$  значений  $m$ . Все орбитали одного подуровня  $l$  обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга. Такие состояния электронов в квантовой механике называются вырожденными:  $p$ -состояние трехкратно вырождено,  $d$ -состояние – пятикратно и т.д.

Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов. Дополнительное четвертое квантовое число – **спиновое ( $s$ )** ("spin" – вращение, веретено) – характеризует собственный механический момент движения электрона, которое условно представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх и вниз.

### 3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней

Распределение электронов в многоэлектронных атомах по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим законам:

**Принцип наименьшей энергии.** Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей.

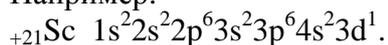
Каждой атомной орбитали отвечает определенная энергия. Порядок следования АО по энергии определяется **двумя правилами Клечковского**:

1) энергия электрона в основном определяется значениями главного ( $n$ ) и орбитального ( $l$ ) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма  $(n + l)$  меньше.

Например, можно было бы предположить, что 3d-подуровень по энергии ниже, чем 4s. Однако, согласно правилу Клечковского, энергия 4s-состояния меньше, чем 3d, так как для 4s сумма  $(n + l) = 4 + 0 = 4$ , а для 3d –  $(n + l) = 3 + 2 = 5$ .

2) в случае, если сумма  $(n + l)$  для двух подуровней одинакова (например, для 3d- и 4p-подуровней эта сумма равна 5), сначала заполняется электронами уровень с меньшим  $n$ . Поэтому формирование энергетических уровней атомов элементов четвертого периода происходит в такой последовательности: 4s – 3d – 4p.

Например:



Таким образом, с учетом правил Клечковского энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду



Примечание. Знак  $\leq$  означает, что энергии АО близки, так что здесь возможно нарушение правил Клечковского.

Пользуясь этим рядом, можно определить электронное строение любого атома (рис.4). Для этого нужно последовательно добавлять и размещать на подуровнях и атомных орбиталях электроны. При этом необходимо учитывать принцип Паули и два правила Гунда.

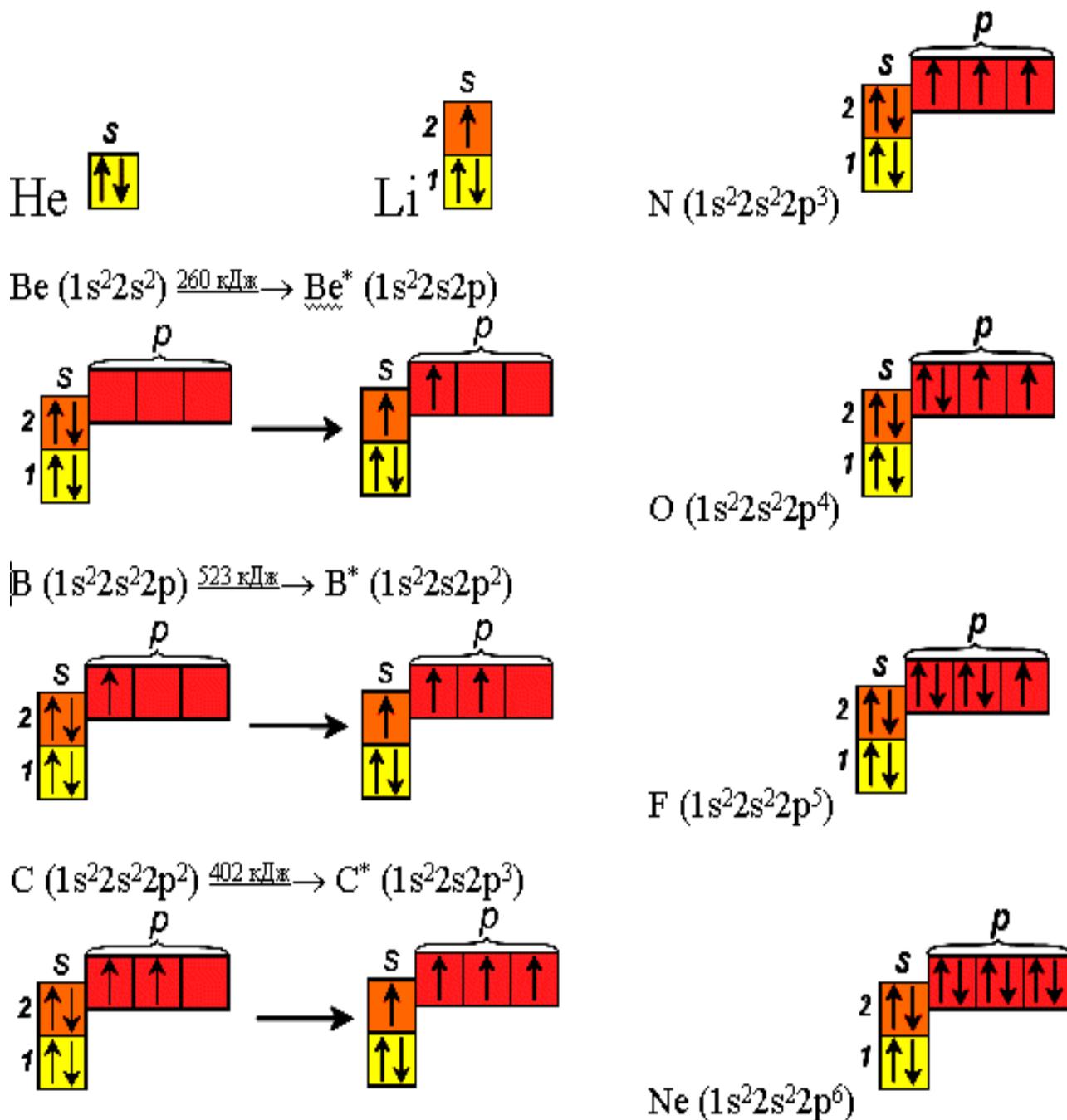


Рис. 4. Распределение электронов по орбиталям в атомах гелия и элементов второго периода

**Принцип Паули** определяет емкость АО: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Иными словами, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только два электрона с противоположными спинами, т.е. для одной АО можно записать два возможных варианта её заполнения: одним электроном  $\uparrow$  и двумя электронами  $\uparrow\downarrow$ . При этом конкретное направление спина для одного электрона на орбитали не имеет значения, важно лишь, что спины для двух электронов на одной АО имеют противоположные знаки. Принцип Паули и взаимозависимость между значениями  $n$ ,  $l$ , и  $m$  определяют максимально возможное количество электронов на орбитали, подуровне и уровне:

- на одной АО – 2 электрона;
- на подуровне  $l$  –  $2(2l+1)$  электрона;
- на уровне  $n$  –  $2n^2$  электронов.

**Два правила Хунда (Гунда)** описывают порядок заполнения электронами АО одного подуровня:

**Первое правило:** в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния (АО) таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальной. При этом энергия системы минимальна.

## Разрешенные и неразрешенные электронные конфигурации

**Разрешенная конфигурация**

**Принцип Паули**

$\uparrow\downarrow$  или  $\downarrow\uparrow$

электронная ячейка      уровень энергии

**Неразрешенные конфигурации**

$\uparrow\uparrow$  или  $\downarrow\downarrow$

$\uparrow\downarrow$  или  $\downarrow\uparrow$

**Правило Хунда**  
(на примере атома углерода)

$\uparrow\downarrow$     $\uparrow\downarrow$     $\uparrow$     $\uparrow$    —  
 $1s$     $2s$     $2p_x$     $2p_y$     $2p_z$

$\uparrow\downarrow$     $\uparrow\downarrow$     $\uparrow\downarrow$    —   —  
 $1s$     $2s$     $2p_x$     $2p_y$     $2p_z$

$\uparrow\downarrow$     $\uparrow$     $\downarrow$    —  
 $1s$     $2s$     $2p_x$     $2p_y$     $2p_z$

Особую роль в химии играют электроны последних незаполненных уровней и подуровней, которые называются валентными.

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называются s-элементами, p-элементами, d-элементами и f-элементами. Найденные по описанным правилам формулы валентных электронов называются каноническими. В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, т.к. правила Клечковского, принцип Паули и правила Гунда иногда нарушаются.

### ЛЕКЦИЯ № 3. "Периодический закон и периодическая система элементов"

План:

1. Периодический закон и свойства элементов.
2. Вторичная периодичность свойств элементов.
3. Диагональное сходство.
4. Кислотно-основные свойства.
5. Окислительно-восстановительные свойства.

#### 1. Периодический закон и свойства элементов.

**Периодический закон (современная формулировка):** Свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Значение данного закона состоит в том, что он является главным инструментом систематизации и классификации химической информации, очень важным средством интерпретации, толкования химической информации, мощным инструментом предсказания свойств химических соединений и средством направленного поиска соединений с заранее заданными свойствами.

Существует много вариантов периодических таблиц химических элементов. Наибольшее распространение получили коротко- и длиннопериодный варианты.

В коротком варианте таблицы в больших периодах появляются элементы четных и нечетных подгрупп. У элементов четных подгрупп металлические свойства выражены более заметно, чем у элементов нечетных подгрупп. Поэтому вместе с типическими элементами 2-го периода (Li – Ne) элементы четных подгрупп в каждом конкретном случае объединяются в главную подгруппу.

Другая подгруппа называется побочной. Так, Li, Na, K, Rb Cs и Fr – щелочные металлы – объединяются в главную подгруппу I группы. Cu, Ag и Au составляют побочную подгруппу I группы. C, Si, Ge, Sn и Pb составляют главную подгруппу IV группы. В основных свойствах это неметаллы. Ti, Zr и Hf составляют побочную подгруппу IV группы. Это металлы. В подгруппах металлов валентными являются s- и d-электроны (sd подгруппы), в подгруппах неметаллов валентными являются s- и p-электроны (sp-подгруппы).

Изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы носит периодический характер. Это обусловлено повторением строения внешних оболочек атомов, от которого зависят химические свойства.

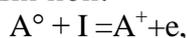
Через определенное число элементов происходит как бы возврат к определенной точке, после чего повторяются свойства предыдущих элементов с некоторыми различиями. В горизонтальных рядах Периодической системы происходит изменение свойств элементов от типичных металлов в начале ряда до неметаллов в конце. В вертикальных столбцах или группах находятся элементы, обладающие сходными свойствами. В I группе находятся элементы, образующие оксиды типа  $\text{Э}_2\text{O}$ , во II группе – ЭО, в III группе –  $\text{Э}_2\text{O}_3$  и т.д. Наибольшая валентность элементов каждой группы в их кислородных соединениях равна номеру группы.

Атомы химических элементов состоят из положительно заряженных ядер и окружающих их отрицательно заряженных электронов. Положительный заряд ядра равен сумме отрицательных зарядов окружающих ядро электронов, поэтому атом в целом электронейтрален. Заряд электрона равен  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл. Согласно современным представлениям, электрон имеет двойственную корпускулярно-волновую природу. Длина волны движущейся частицы определяется формулой  $\lambda = h/mv$ , где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж \* с =  $6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг-с;  $m$  – масса частицы, масса покоя электрона  $9,1 \cdot 10^{-28}$  г =  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг;  $v$  – скорость частицы.

**Радиус атома** – это расстояние от центра ядра до внешней электронной оболочки. Эффективные радиусы атомов элементов периодически изменяются в зависимости от заряда ядра их ядер и числа электронов.

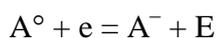
При получении электроном энергии возможен переход электрона на иной энергетический уровень, отвечающий меньшей прочности его связи с ядром или большему радиусу атома  $n > n_1$

Энергия, требуемая для полного удаления электрона на бесконечно большое расстояние от ядра ( $r \rightarrow \infty$ ), называется энергией ионизации или потенциалом ионизации. При этом нейтральный атом превращается в положительно заряженный ион:



где  $A^{\circ}$  – нейтральный атом,  $A^{+}$  – положительно заряженный ион,  $e$  – электрон,  $I$  ( $E_{\text{ион}}$ ) – энергия ионизации. Наименьшим значением энергии ионизации обладают атомы щелочных металлов, наибольшим – атомы галогенов и благородных газов. Различают первый, второй и т.д. потенциалы ионизации, отвечающие отрыву первого, второго и т.д. электронов, при этом  $I_1 < I_2 < I_3 \dots < I_n$ . Таким образом, возрастание  $I_1$  может служить характеристикой металлических свойств элементов.

Атомы элементов могут присоединять электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется сродством к электрону:



где  $A^{\circ}$  – нейтральный атом,  $A^{-}$  – отрицательно заряженный ион,  $e$  – электрон,  $E$  ( $E_{\text{срод}}$ ) – сродство атома к электрону. Сродство к электрону наиболее велико у галогенов и элементов подгруппы кислорода.

Существует величина, называемая электроотрицательностью (ЭО), которая позволяет учесть возможность нейтрального атома как присоединять электрон, так и его отдавать. Электроотрицательность – это также способность атома элемента смещать к себе электронную плотность других атомов при образовании химической связи. Она обозначается греческой буквой  $\chi$  («хи»), при этом  $\chi = 1/2(I_1 + E)$ , где  $I_1$  – первый потенциал ионизации и  $E$  – сродство к электрону. Базируясь на энергетических характеристиках процессов присоединения электрона к нейтральному атому и его отдачи, ЭО является обобщенной характеристикой, позволяющей более строго количественно описать свойства атомов элементов. Наименьшие значения ЭО имеют атомы щелочных металлов, наибольшие – атомы галогенов и благородных газов. Обычно используют шкалу относительных электроотрицательностей ОЭО по Л. Поллингу, в которой ЭО (Li) равна 1, а ЭО (F) принята равной 4. Существует также шкала ЭО по Малликену, в основу которой положены величины  $\chi$ , для вычисления которых значения  $I$  и  $E$  получены с использованием так называемых орбитальных радиусов атомов. Потенциалы ионизации (энергии ионизации), сродство к электрону и электроотрицательность измеряются обычно в электрон-вольтах (эВ) или в килокалориях (1 ккал=4,1840 кДж),  $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 23060 \text{ кал/моль} = 96,48 \text{ кДж/моль}$ .

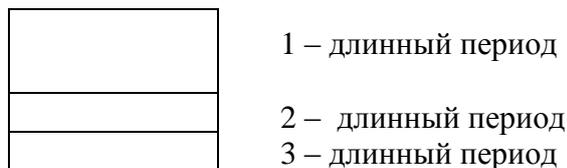
## 2. Вторичная периодичность свойств элементов

Вторичная, дополнительная, периодичность свойств элементов и их соединений выражается в том, что свойства  $sd$ -элементов оказываются наиболее близкими у элементов 2-го и 3-го длинных периодов, а у  $sp$ -элементов – для элементов 1-го и 2-го длинных периодов. Причиной подобной вторичной периодичности, т. е. повторяемости свойств внутри подгруппы, в некоторых случаях на количественном уровне, служит своеобразная зависимость эффективного заряда ядра и ионного радиуса от порядкового номера элемента.

В основе анализа явления вторичной периодичности лежит рассмотрение строения электронных оболочек атомов или ионов, радиусов ионов в одинаковых степенях окисления, структурных и термодинамических свойств простых веществ и однотипных соединений. Вследствие лантанидного сжатия радиусы атомов  $sd$ -элементов 3-го длинного периода от гафния до платины практически совпадают с радиусами их аналогов во 2-м длинном периоде от циркония до палладия. Поэтому вследствие одинакового поляризующего действия катионов на однотипные анионы следует ожидать большего сходства соединений в парах элементов Zr – Hf, Nb – Ta и т.д., чем в парах Ti – Zr, V – Nb и т.д. С точки зрения химических проявлений вторичной периодичности можно заключить, что тенденция к образованию соединений с характеристической для группы степенью окисления проявляется в большей степени для  $sd$ -

элементов 2-го и 3-го длинных периодов Тенденция к проявлению низших степеней окисления более характерна для sd-элементов 1-го длинного периода.

Вторичная периодичность внутри **sd-подгруппы** изображается графически объединением наиболее близких по свойствам элементов:



Иное проявление вторичной периодичности наблюдается у sp -элементов. В подгруппах sp-элементов более близкими по свойствам являются элементы 1-го и 2-го длинных периодов, хотя целом степень близости их свойств ниже, чем для sd-металлов. По-видимому, основное влияние в этом случае оказывает не радиус иона в соединении, который монотонно возрастает с увеличением порядкового номера элемента, а эффективный заряд ядра. У sp-элементов 3-го длинного периода внешние электроны находятся под сильным воздействием возрастающего эффективного заряда ядра и тенденция к проявлению высшей степени окисления ослабляется. Характеристические оксиды в этом случае являются сильными окислителями ( $Tl_2O_3$ ,  $PbO_2$ ) или вовсе нестабильны ( $Bi_2O_5$ ). Вторичную периодичность внутри **sp-подгруппы** можно изобразить графически, объединив близкие по свойствам элементы:



Каждый элемент в Периодической системе имеет свой порядковый номер, зная который можно определить место элемента, т. период, ряд, группу и, следовательно, его свойства, а также свойства и формы соединений.

### 3. Диагональное сходство

Зависимости свойств элементов и их соединений обычно рассматриваются по вертикали в группе и по горизонтали в периоде. Однако еще Д. И. Менделеевым был сделан вывод о близости мольных объемов у соседей по диагональному направлению в Периодической системе. Особенно часто диагональное сходство элементов проявляется в явлении изоморфного замещения одними элементами других в кристаллах - гетеровалентный изоморфизм. В группах химически сходных элементов изоморфизм часто отсутствует (например, пары Na - K, Mg - Ca, Si - Ti). Причиной этого является значительное увеличение ионных радиусов R при продвижении в группе сверху вниз: ионные радиусы возрастают более чем на 12- 15%, в то время как допуск  $\Delta R$  для изоморфного замещения обычно около 12%. С другой стороны, примерно на столько же уменьшается радиус катиона в характеристической степени окисления при переходе по периоду слева направо. Поэтому вдоль диагонального направления изоморфное замещение ионов обычно выражено четко. Примером является диагональ  $Na^+$  -  $Ca^{2+}$  -  $Y^{3+}$  с ионными радиусами 0,98; 1,06 и 1,06 Å.

Применительно к приближенной ионной модели свойства катиона могут быть охарактеризованы его электронной оболочкой, степенью окисления и радиусом. При близких значениях ионных потенциалов  $Z / R$ , где Z- заряд иона, следует ожидать примерно одинакового поляризующего действия катионов на однотипные анионы. В этом случае физико-химические характеристики разных соединений могут оказаться близкими.

#### 4. Кислотно-основные свойства

Наиболее электроположительные металлы – щелочные – образуют самые сильные основания. Электроотрицательные элементы образуют сильные кислородные кислоты. Изменение кислотно-основных свойств по периоду хорошо видно из свойств следующих соединений элементов третьего периода:



сил. основ.    слабое основ.    амфотер.основ.    очень сл.к-та    к-та средняя    сильная к-та    очень сил.к-та

По периодам уменьшается способность к образованию оснований и растет способность к образованию кислот. В группах электроположительных элементов нарастает сила оснований:  $\text{Be}(\text{OH})_2$  является амфотерным соединением,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  – сильное основание.

В группах электроотрицательных элементов нарастает сила бескислородных кислот:  $\text{H}_2\text{O}$  – амфолит,  $\text{H}_2\text{Te}$  – довольно сильная кислота.

#### 5. Окислительно-восстановительные свойства

Наиболее электроположительные элементы, щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, наиболее электроотрицательные элементы проявляют свойства сильных окислителей.

По периодам ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в третьем периоде восстановительная способность уменьшается, в последовательности: Na, Mg, Al, Si, P; окислительная способность растет в последовательности: P, S, Cl. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от числа проявляемых им степеней окисления. По периоду число проявляемых элементами степеней окисления возрастает: Na проявляет две степени окисления, а Cl – шесть.

По группам нарастает восстановительная способность и уменьшается окислительная: во второй группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в седьмой группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель – иод.

Способность к комплексообразованию изменяется по периодам и группам, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.

Пример 1. Установить химические свойства элемента с порядковым номером 11.

Решение. Элемент с порядковым номером 11 – натрий – находится в I группе в 3-м периоде. Na, внешнем электронном уровне 1 электрон. Следовательно, это металл, обладающий способностью отдавать электрон, превращаясь в ион  $\text{Na}^+$ . Элемент должен легко соединяться с неметаллами – хлором, кислородом, серой и др. Натрий легко вытесняет водород из воды.

Пример 2. Описать химические свойства элемента с порядковым номером 8.

Решение. Это кислород, атом которого имеет на внешне электронном слое 6 электронов. Поскольку число валентных электронов больше четырех, это элемент с неметаллическими свойствами. Он легко присоединяет электроны и соединяется с типичными металлами.

Каждый элемент в Периодической системе имеет свой порядковый номер, зная который можно определить место элемента, т. период, ряд, группу и, следовательно, его свойства, а также свойства и формы соединений.

Пример 3. Определить место элемента с порядковым номером 15, формулу и характер (основной, кислотный) его высшего оксида.

Решение. Элемент 15 в 3-м периоде;  $15 - (2 + 8) = 5$ , т. е. занимает пятое место в 3-м периоде, V группа. Формула высшего оксида  $\text{Э}_2\text{O}_5$ , характер – кислотный.

## ЛЕКЦИЯ № 4. “Химическая связь и строение молекул. Метод валентных связей”

План:

1. Сущность химической связи.
2. Перекрывание атомных орбиталей
3. Механизмы образования ковалентных связей
4. Гибридизация атомных орбиталей

### 1. Сущность химической связи

Элементы, не обладающие стабильной электронной конфигурацией инертных газов, стремятся приобрести ее, вступая в химические реакции. Атомы, которым до стабильной конфигурации не хватает незначительного числа электронов или, напротив, у которых имеется небольшой их избыток, обычно образуют электрически заряженные частицы – ионы. Положительно заряженные ионы (образующиеся при потере электронов) называют катионами, отрицательно заряженные ионы (образующиеся при приобретении электронов) – анионами. Заряд ионов редко превышает 3, т.е. атомы редко теряют или приобретают более трех электронов. Атом натрия, соединяясь с атомом хлора, теряет один наружный электрон и превращается в катион, а атом хлора приобретает этот электрон и становится анионом. Их внешние электронные оболочки становятся заполненными и содержат по восемь электронов. Катион и анион притягиваются, образуя натрий хлорид.

Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химических связей, называют валентными. (Валентность элемента равна числу связей, которые он способен образовать.) Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешних оболочек и обладающие сходными физическими и химическими свойствами, объединены в периодической системе элементов в группы от I до VIII, причем номер группы совпадает с числом валентных электронов.

Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу и сближаются, но лишь до определенного предела. Когда расстояние между ионами становится слишком мало, их электронные облака начинают отталкиваться, и дальнейшее сближение становится невозможно. Таким образом, есть определенное расстояние, на котором ионная пара наиболее стабильна. Его называют длиной ионной связи. Пространственное расположение заряженных частиц в веществе, имеющем ионный характер состояния, строго упорядоченно. В качестве примера ионных соединений можно привести обычную поваренную соль NaCl, в которой ион натрия  $\text{Na}^+$  связан с ионом хлора  $\text{Cl}^-$  или хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  с соотношением между ионами кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и хлорид-ионами  $\text{Cl}^-$  1:2. Как NaCl, так и  $\text{CaCl}_2$  электрически нейтральны.

Другой распространенный тип связи – ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно образуются в тех случаях, когда ядра атомов притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора. Ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определёнными ориентациями атомных орбиталей (АО) в пространстве.

По мере изучения свойств веществ возникала необходимость их объяснения и описания. Прежде всего, требовал объяснения сам факт образования молекул и структурных единиц (СЕ) из атомов, т.е. природа и величина энергии притяжения атомов в веществах – энергия химической связи. Было установлено также особое свойство химической связи, которое можно определить как насыщенность: атом в молекуле или СЕ обладает определенной валентностью и он может иметь небольшое число валентностей. Для свойств молекул и СЕ важно не только число тех или иных атомов в них, но и порядок расположения (теория строения А.М. Бутлерова), расстояние между атомами и геометрия молекул и СЕ (стереохимия – Вант-Гофф и Ле Бель). Наконец, вещества обладают определенными оптическими (цвет, спектры), электрическими (дипольный мо-

мент, заряды на атомах) и магнитными свойствами, которые должны быть объяснены с точки зрения их строения.

Представления о природе сил притяжения между атомами следовали за великими открытиями в физике: открытие закона всемирного тяготения – теория гравитационного взаимодействия атомов (Бергман и Бертолле); открытие электрических явлений – электрохимическая теория (Берцелиус); открытие электронов привело к развитию так называемых электронных теорий химических связей (Морозов, Коссель, Льюис, Писаржевский, Михайленко, Гейтлер и Лондон, Малликен и Гунд и др.).

Современная теория строения химических связей основана на квантово-механических представлениях о движении электронов в атомах, молекулах и других СЕ веществ; в ней доказано, что притяжение между атомами можно представить как электростатическое взаимодействие электронных облаков и положительно заряженных ядер.

Химическая связь – это понижение энергии атомов при образовании молекулы или СЕ. Энергия химической связи может быть определена как энергия, необходимая для разрыва этой связи. Для двухатомной молекулы она равна энергии (энтальпии) диссоциации, например:  $\text{H}_2 = 2\text{H}$ ,  $\Delta H^0 = E_{\text{H}} - E_{\text{H}_2} = 432 \text{ кДж}$ . В случае многоатомных молекул энергия связи зависит от состояния реагентов и продуктов. Поэтому энергии последовательного разрыва одинаковых связей не равны между собой. Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

## 2. Перекрытие атомных орбиталей

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрытии орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрытия их атомных орбиталей. Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.

Перекрытие атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию  $\sigma$ -связей (рис.5.). Между двумя атомами в химической частице возможна только одна  $\sigma$ -связь.

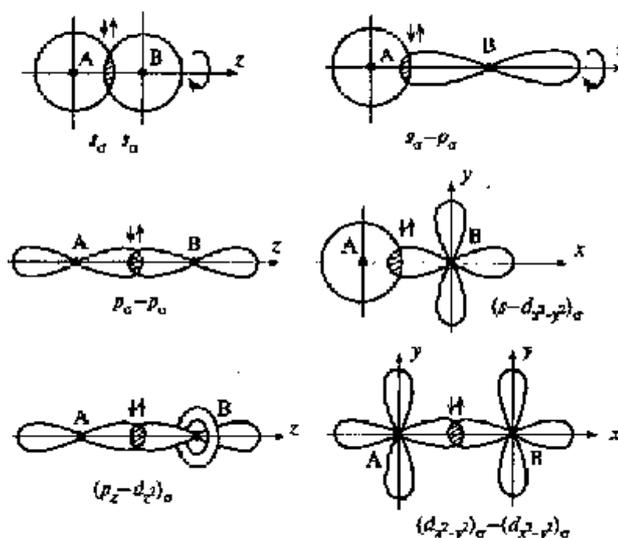


Рис. 5. Образование  $\sigma$ -связей

Все  $\sigma$ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих  $\sigma$ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве  $\sigma$ -связей создает структуру химической частицы.

При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются  $\pi$ -связи(рис.6.).

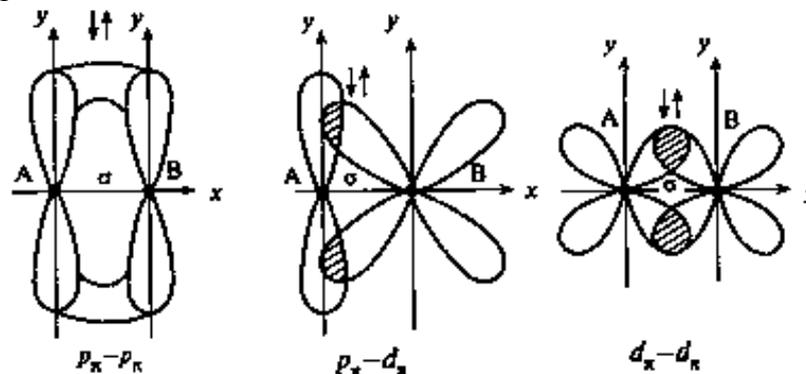


Рис. 6. Образование  $\pi$  - связей

Хотя энергия  $\pi$ -связи меньше, чем энергия  $\sigma$ -связи, однако энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи. С появлением  $\pi$ -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг  $\sigma$ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву  $\pi$ -связи. Число связей между атомами называется кратностью. Кратные связи:

Одинарная ( $\sigma$ )	Двойная ( $\sigma + \pi$ )	Тройная ( $\sigma + \pi + \pi$ )
F-F	O=O	N $\equiv$ N

Помимо  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, возможно образование еще одного вида связи -  $\delta$ -связи(рис.7):

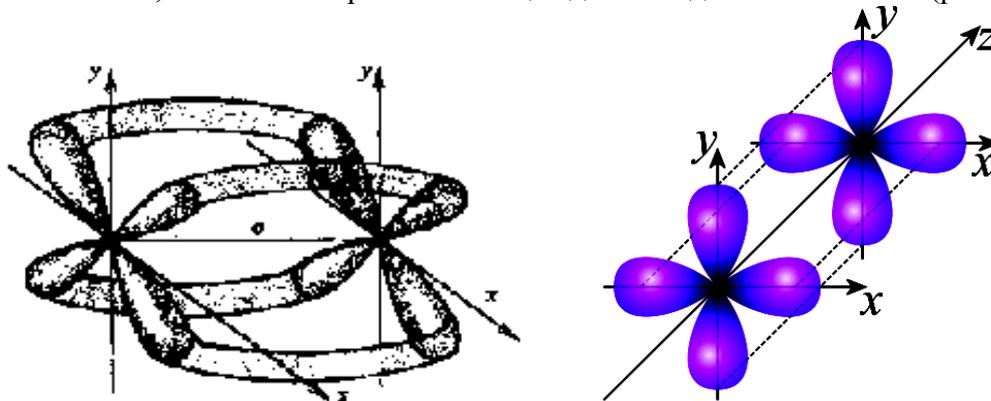


Рис. 7. Образование  $\delta$  - связи

Обычно такая связь образуется после образования атомами  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей при наличии у атомов d- и f-орбиталей путем перекрывания их "лепестков" сразу в четырех местах. В результате кратность связи может возрасти до 4-5. Например, в октахлоридиридат(III)-ионе  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  между атомами рения образуются четыре связи.

### 3. Механизмы образования ковалентных связей

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи, – один из главных факторов, который определяет не только ТИП, но и СВОЙСТВА этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции.

Электроотрицательность элементов подчиняется периодическому закону: она растет слева направо в периодах и снизу вверх в главных подгруппах Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

## Шкала электроотрицательности элементов (Л. Полинг)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	<b>H</b> 2,1						
2	<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,5	<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,0	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,0
3	<b>Na</b> 0,9	<b>Mg</b> 1,2	<b>Al</b> 1,5	<b>Si</b> 1,8	<b>P</b> 2,1	<b>S</b> 2,5	<b>Cl</b> 3,0
4	<b>K</b> 0,8	Относительная электроотрицательность подчиняется периодическому закону: в периоде она растет с увеличением номера элемента, в группе - уменьшается.					<b>Br</b> 2,8
5	<b>Rb</b> 0,8						<b>I</b> 2,5

Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента. Она зависит от эффективного заряда ядра атома, который может изменяться под влиянием соседних атомов или групп атомов, типа атомных орбиталей и характера их гибридизации.

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются ковалентная и ионная связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей ( $\Delta\chi$ ) элементов, участвующих в ее образовании:

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B,$$

где  $\chi_A$  и  $\chi_B$  – электроотрицательности атомов А и В.

С учётом приблизительности диапазонов значений  $\Delta\chi$  это можно представить в виде схемы:



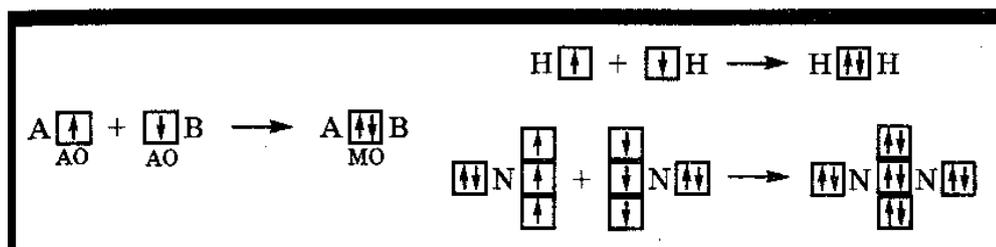
Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный (равноценный), донорно-акцепторный, дативный.

При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким

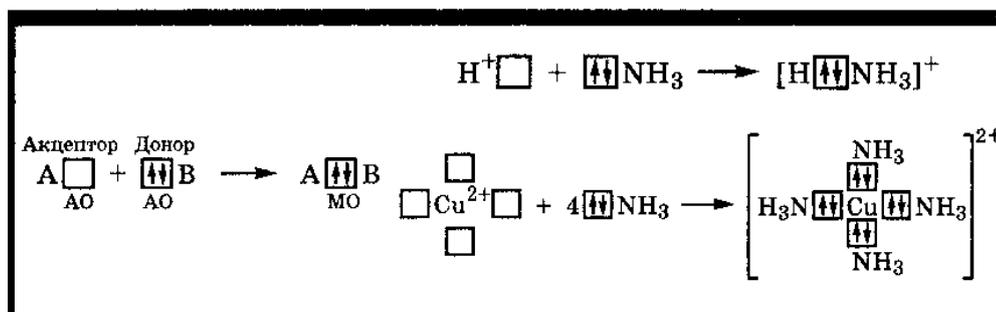
образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими. например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрывания соответствующих атомных орбиталей появляется три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.

### Механизм образования

#### ОБМЕННЫЙ



#### ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ



Состояние общих электронных пар в молекуле описывается для ординарных связей  $\sigma$ -молекулярными орбиталями для кратных связей  $\sigma$ - и  $\pi$ -молекулярными орбиталями

#### Ковалентная связь характеризуется

- Сильным взаимодействием общих электронных пар с ядрами обоих соединяемых атомов
- Энергией связи  $E_{\text{св}} = 100\text{--}1000$  кДж/моль
- Насыщенностью
- Кратностью
- Направленностью
- Сопряжением связей
- Степенью полярности
- Поляризуемостью

По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная р-орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле  $\text{BF}_3$  перекрывается с р-орбиталью иона  $\text{F}^-$ , выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе  $[\text{BF}_4]^-$  все четыре ковалентные связи бор-фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из *s*- и *p*-орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает *d*-орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образовании связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl<sub>2</sub> образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные 3*p*-электроны. Кроме того, происходит перекрывание 3*p*-орбитали атом Cl-1, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl-2, а также перекрывание 3*p*-орбитали атом Cl-2, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl-1. Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула Cl<sub>2</sub> является более прочной, чем молекула F<sub>2</sub>, в которой ковалентная связь образуются только по обменному механизму:

Молекулы	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	
Энергия связи, кДж/моль		155	240	190	149

Направленность связи и геометрию молекулы можно охарактеризовать с помощью гибридизации.

#### 4. Гибридизация атомных орбиталей

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга. При рассмотрении ковалентных химических связей нередко используют понятие о гибридизации орбиталей центрального атома - выравнивание их энергии и формы. **Гибридизация** – это смешивание и выравнивание атомных орбиталей по их форме и энергии. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с одним электроном, атомные орбитали со спаренными электронами и очень редко свободные атомные орбитали. В процессе гибридизации энергия гибридных облаков уменьшается, гибридные облака перекрываются только по типу  $\sigma$ -связи. Гибридизация является формальным приемом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами. В молекуле метана CH<sub>4</sub> существуют четыре связи C — H, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три *p*- и одна *s*-орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются *s*-орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее, если у атома, вступающего в химическую связь, имеются разные АО (*s*-, *p*-, *d*- или *f*-АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смещение) АО, т.е. из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем, гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации АО – это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.

Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. Такая комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью. Как правило, гибридизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами.

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО (рис.8.). В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

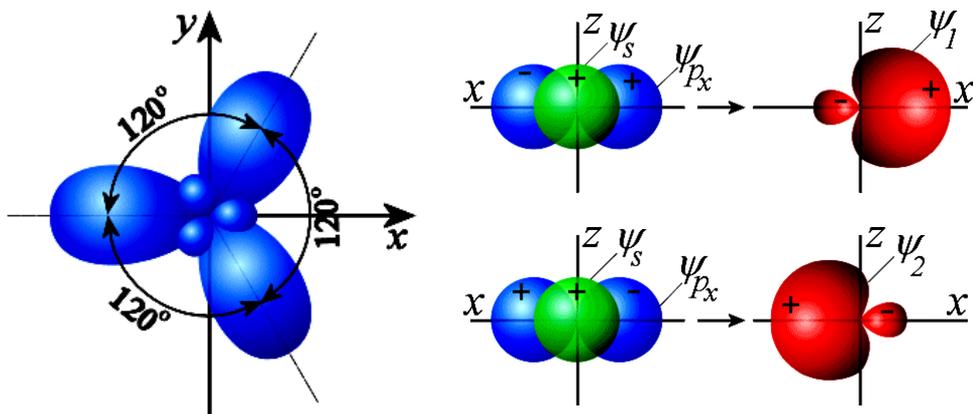


Рис. 8. Гибридные орбитали

В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания. Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона (рис.9.).

**Типы гибридизации**

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
$sp$	линейная	$180^\circ$	$BeCl_2$
$sp^2$	треугольная	$120^\circ$	$BCl_3$
$sp^3$	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	$CH_4$
$sp^3d$	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	$PCl_5$
$sp^3d^2$	октаэдрическая	$90^\circ$	$SF_6$

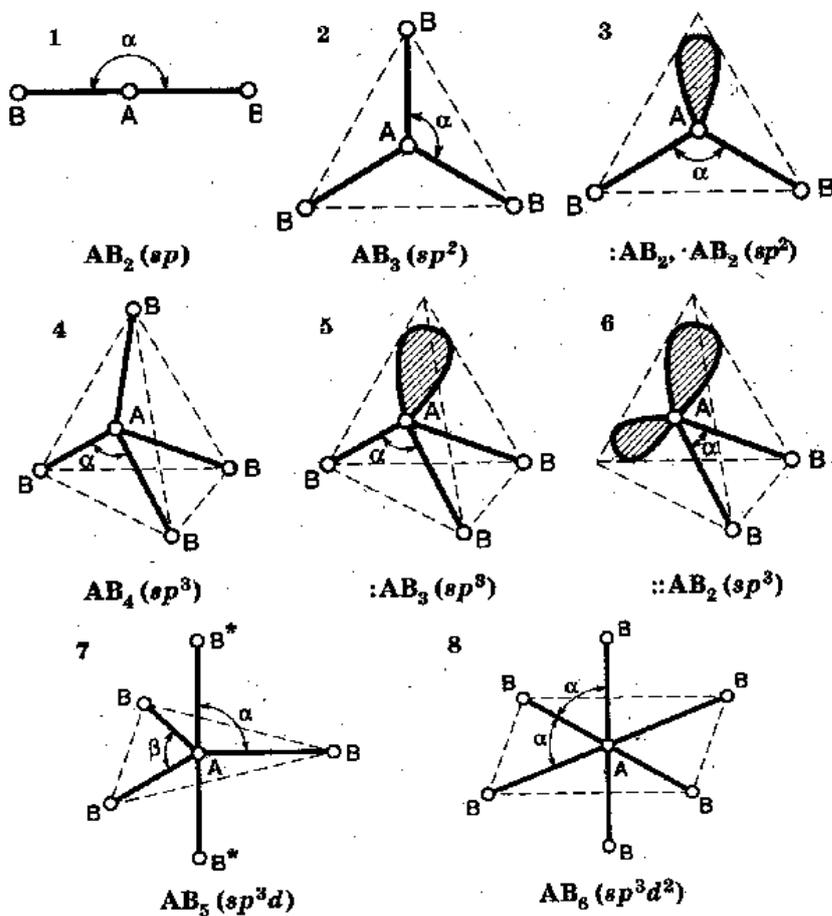
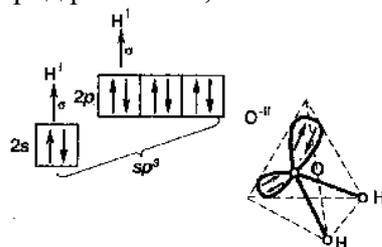


Рис. 9. Геометрия молекул по типу гибридизации

В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподеленные электронные пары. Например, молекула воды содержит две ковалентные химические связи между атомом кислорода и двумя атомами водорода (рис.10.). Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются две пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподеленные электронные пары). Все четыре пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород-водород равен  $104,5^\circ$ .



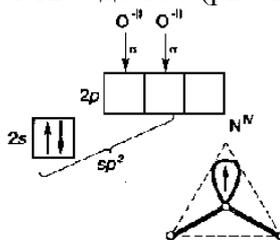
**Рис. 10. Геометрия молекулы воды**

Для предсказания типа гибридизации удобно использовать донорно-акцепторный механизм образования связи: происходит перекрывание пустых орбиталей менее электроотрицательного элемента и орбиталей более электроотрицательного элемента с находящимися на них парами электронов. При составлении электронных конфигураций атомов учитывают их степени окисления – условное число, характеризующее заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения ионного строения вещества.

Чтобы определить тип гибридизации и форму химической частицы, поступают следующим образом:

- находят центральный атом и определяют число  $\sigma$ -связей (по числу концевых атомов);
- определяют степени окисления атомов в частице;
- составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
- если это необходимо, проделывают то же самое для концевых атомов;
- изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;
- отмечают орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами;
- определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также неподеленные электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;
- по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы.

Наличие  $\pi$ -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга. По этой причине, например, валентный угол в молекуле  $\text{NO}_2$  ( $sp^2$ -гибридизация) увеличивается от  $120^\circ$  до  $134^\circ$ (рис.11.).



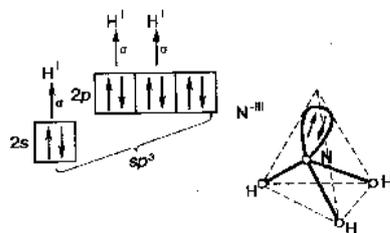
**Рис. 11. Геометрия молекулы  $\text{NO}_2$**

Кратность связи азот–кислород в этой молекуле равна 1,5, где единица отвечает одной  $\sigma$ -связи, а 0,5 равно отношению числа орбиталей атома азота, не участвующих в гибридизации (1)

к числу оставшихся активных электронных пар у атома кислорода, образующих  $\pi$ -связи (2). Таким образом, наблюдается делокализация  $\pi$ -связей (делокализованные связи – ковалентные связи, кратность которых не может быть выражена целым числом).

В случае  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d^2$  гибридизации вершины в многограннике, описывающем геометрию химической частицы, равноценны, и поэтому кратные связи и неподеленные пары электронов могут занимать любые из них. Однако  $sp^3d$ -гибридизации отвечает тригональная бипирамида, в которой валентные углы для атомов, расположенных в основании пирамиды (экваториальной плоскости), равны  $120^\circ$ , а валентные углы с участием атомов, расположенных в вершинах бипирамиды, равны  $90^\circ$ . Эксперимент показывает, что неподеленные электронные пары всегда располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. На этом основании делается вывод, что они требуют больше свободного пространства, чем пары электронов, участвующие в образовании связи. Примером частицы с таким расположением неподеленной электронной пары является тетрафторид серы. Если центральный атом одновременно имеет неподеленные пары электронов и образует кратные связи (например, в молекуле  $\text{XeOF}_2$ ), то в случае  $sp^3d$ -гибридизации именно они располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и т.д.). Если образуется связь между различными атомами, то электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, то есть происходит поляризация связи. Характеристикой полярности связи служит ее дипольный момент. Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды. На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$  имеют тетраэдрическую геометрию с учетом неподеленной пары электронов (рис.12.).



**Рис. 12. Геометрия молекулы  $\text{NH}_3$**

Степени ионности связей азот – водород и азот – фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины – 101 и 137 пм, соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте  $\text{NF}_3$ . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары. Таким образом, метод ВС имеет следующие преимущества:

1. Соответствие метода химической традиции (молекула состоит из атомов, локализованная связь принадлежит паре атомов).

2. Простота описания сложных молекул с помощью схем ВС и структурных формул.

3. Возможность описания основных типов молекул и взаимодействий, валентности атомов.

Недостатки метода ВС:

1. Громоздкость, неэкономность математического описания.

2. Неверное описание свойств (магнитных, кратности связей, неполное описание геометрии) молекул простыми ВС и необходимость использования в связи с этим искусственных схем.

3. Преувеличение роли локализованных связей.

## Тема самостоятельной работы

### Тема. СТРОЕНИЕ АТОМОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

*Цель:* формирование представлений о строении атома и корпускулярно-волновой природе электрона и умения прогнозировать химические свойства элементов; формирование понимания природы и характерных свойств ковалентной, ионной и металлической связей, а также представления о влиянии гибридизации атомных орбиталей (АО) на пространственную структуру молекул; знакомство с основными понятиями метода молекулярных орбиталей (МО).

*Задачи:* получить знания о квантовых числах и принципах заполнения электронами атомных орбиталей; научиться писать формулы электронных конфигураций в стационарном и возбужденном состояниях внешних оболочек атомов и ионов s-, p- и d-элементов; осмыслить периодический закон и понять принципы периодичности изменения свойств элементов; знать особенности ковалентной, ионной и водородной связей.

#### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

**Задание 2.** Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (возбужденное состояние показать графически). Указать все возможные валентные состояния. Хлор.

Ответ.

Порядковый номер у атома хлора 17, электронная формула которого  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . Так как последний электрон находится на p-подуровне, то хлор относится к электронному p-семейству. Распределение электронов по квантовым ячейкам у атома хлора в нормальном состоянии:

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$		$3s^2$	$3p^5$		$3d$						

имеет один неспаренный электрон, валентность равна 1.

Для атома хлора характерно три возбуждённых состояния, которым соответствуют следующие распределение электронов по квантовым ячейкам:

$Cl^* \dots 3s^2 3p^4 3d^1$  - имеет три неспаренных электрона и валентность равна 3

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑			
----	----	----	----	----	----	----	----	---	---	---	--	--	--

$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^4 \quad 3d^1$

$Cl^{**} \dots 3s^2 3p^3 3d^2$  - имеет пять неспаренных электронов и валентность равна 5

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑			
----	----	----	----	----	----	---	---	---	---	---	--	--	--

$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^3 \quad 3d^2$

$Cl^{***} \dots 3s^1 3p^3 3d^3$  - имеет семь неспаренных электронов; валентность равна 7

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		
----	----	----	----	----	---	---	---	---	---	---	---	--	--

$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^1 \quad 3p^3 \quad 3d^3$

Написать электронные формулы ионов:  $Cl^+$ ,  $Cl^{+3}$ ,  $Cl^{+5}$  и составить формулы их оксидов.

Ответ:  $Cl^+ \dots 3s^2 3p^4$ ;  $Cl^{+3} \dots 3s^2 3p^2$ ;  $Cl^{+5} \dots 3s^2 3p^0$

Формулы их оксидов:  $Cl_2O$ ,  $Cl_2O_3$ ,  $Cl_2O_5$

**Задание 3.** Как изменяется прочность связи Н-Э в ряду  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ?

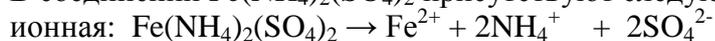
Ответ. В указанном ряду размеры валентных электронных облаков элементов (N, P, As) возрастают, что приводит к уменьшению степени их перекрывания с электронным облаком атома водорода и к возрастающему удалению области перекрывания от ядра атома соответствующего элемента. Это вызывает ослабление притяжения ядер взаимодействующих атомов, т. е. ослаб-

ление связи. К тому же результату приводит возрастающее экранирование ядер рассматриваемых элементов в ряду N, P, As вследствие увеличения числа промежуточных электронных слоев. Таким образом, при переходе от азота к мышьяку прочность связи Н-Э уменьшается.

**Задание 4.** Написать структурную формулу соединения  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  и определить по разности ЭО тип химической связи.

Ответ. Связь считается ионной, если  $\Delta\text{ЭО} \geq 1,7$ ; ковалентной полярной, если  $\Delta\text{ЭО} < 1,7$ ; ковалентной неполярной, если  $\Delta\text{ЭО} = 0$ .

В соединении  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  присутствуют следующие типы химической связи:



$$\Delta\text{ЭО}(\text{Fe} - \text{O}) = |3,5 - 1,64| = 1,86 > 1,7.$$

Ковалентная: полярная  $\Delta\text{ЭО}(\text{S} - \text{O}) = |3,5 - 2,44| = 1,06 < 1,7$ ;

$$\Delta\text{ЭО}(\text{N} - \text{O}) = |3,5 - 3,07| = 0,43 < 1,7$$
;

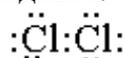
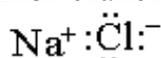
$$\Delta\text{ЭО}(\text{H} - \text{O}) = |3,5 - 2,1| = 1,4 < 1,7$$
;

$$\Delta\text{ЭО}(\text{N} - \text{H}) = |2,1 - 3,07| = 0,97 < 1,7$$
;

ион  $\text{NH}_4^+$  образован ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму (азот – донор;  $\text{H}^+$  – акцептор).

**Задание 5.** Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки в соединениях  $\text{NaCl}$  и  $\text{Cl}_2$ .

Ответ. Ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно образуются в тех случаях, когда ядра атомов притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора. Есть удобное правило для определения типа связи между атомами двух элементов: если один элемент находится в левой части периодической таблицы, а другой – в правой, то связь между ними будет ионной. Если валентные электроны обозначить точками, то различие между двумя типами связи станет более наглядным:



Ионная связь

Ковалентная связь

Молекула  $\text{Cl}_2$  образована по обменному механизму ковалентной неполярной связи, имеет молекулярную кристаллическую решетку. Ионная связь натрия хлорида обуславливает ионную кристаллическую решётку.

**Задание 6.** Какой тип гибридизации в молекуле  $\text{AlCl}_3$ ?

Ответ. У атома алюминия, вступающего химическую связь, на внешнем энергетическом уровне имеются один s- и два p-электрона, которые участвуют в  $sp^2$ -гибридизации АО орбиталей этого атома.

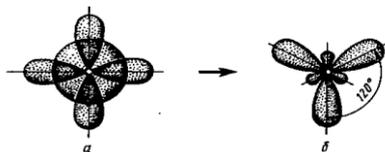
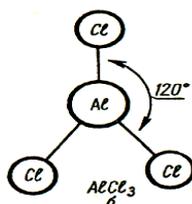


Схема гибридизации атома алюминия.

При  $sp^2$ -гибридизации образуются плоские молекулы с валентными углами  $120^\circ$ . Форма – плоский треугольник.



Конфигурация молекулы  $\text{AlCl}_3$

### Вариант 1

1. Принцип Паули и емкость электронных оболочек. Правило Гунда, принцип наименьшей энергии. Порядок заполнения атомных орбиталей. Правило Клечковского. Строение электронных оболочек атомов химических элементов. Возбужденное состояние атома.

2. Записать последовательность заполнения АО и электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атома  ${}_{26}\text{Fe}$  (возбужденное состояние показать графически). Указать значения квантовых чисел для последнего электрона атома в стационарном состоянии. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+6}$  и составить формулы их оксидов.

3. Электроотрицательность. Как изменяется этот показатель в ряду  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{P}$ ?

4. Написать структурную формулу соединения  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и определить по разности ЭО тип химической связи.

5. Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки в молекуле  $\text{O}_2$ .

6. Определить тип гибридизации центрального атома в  $\text{NH}_4^+$ . Дать полный ответ.

### Вариант 2

1. Первые модели строения атома. Основные положения теории Бора.

2. Записать последовательность заполнения АО и электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атома  ${}_{16}\text{S}$  (возбужденное состояние показать графически). Указать значения квантовых чисел для последнего электрона атома в стационарном состоянии. Написать электронные формулы ионов:  $\text{S}^{+2}$ ,  $\text{S}^{+4}$ ,  $\text{S}^{+6}$  и составить формулы их оксидов.

3. Энергия ионизации. Как изменяется этот показатель в ряду  $\text{H}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ?

4. Написать структурную формулу соединения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и определить по разности ЭО тип химической связи.

5. Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки в соединении  $\text{HCl}$ .

6. Определить тип гибридизации центрального атома в  $\text{SbCl}_5$ . Дать полный ответ.

### Вариант 3

1. Волновая теория строения атома. Двойственная природа электрона. Принцип неопределенности Гейзенберга.

2. Записать последовательность заполнения АО и электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атома  ${}_{51}\text{Sb}$  (возбужденное состояние показать графически). Указать значения квантовых чисел для последнего электрона атома в стационарном состоянии. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Sb}^{+5}$ ,  $\text{Sb}^{-3}$  и составить формулы их оксидов.

3. Написать структурную формулу соединения  $\text{NaHCO}_3$  и определить по разности ЭО тип химической связи.

4. Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки в молекуле  $\text{Cl}_2$ .

5. Радиус атома. Как изменяется этот показатель в ряду  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{P}$ ?

6. Определить тип гибридизации центрального атома в  $\text{BCl}_3$ . Дать полный ответ.

### Вариант 4

1. s-, p-, d-, f-орбитали; их конфигурация и расположение в пространстве. Понятие об энергетическом уровне, подуровне, электронном слое, электронной оболочке, атомной орбитали (АО).

2. Записать последовательность заполнения АО и электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атома  ${}_{35}\text{Br}$  (возбужденное состояние показать графически). Указать значения квантовых чисел для последнего электрона атома в стационарном состоянии. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Br}^{+1}$ ,  $\text{Br}^{+3}$ ,  $\text{Br}^-$  и составить формулы их оксидов.

3. Написать структурную формулу соединения  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и определить по разности ЭО тип химической связи.

4. Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки в молекуле  $\text{CH}_4$ .

5. Энергия сродства к электрону. Как изменяется этот показатель в ряду  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Cl}$ ?

6. Определить тип гибридизации центрального атома в  $\text{NH}_4^+$ . Дать полный ответ.

## МОДУЛЬ №2.

### “Термодинамика и химическая кинетика. Растворы. Электролитическая диссоциация. Гидролиз солей”

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Физическая сущность энергетических эффектов химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия.
2. Термохимические законы. Стандартная энтальпия образования химических соединений. Изменение энтальпии системы в различных процессах. Энергетические эффекты при фазовых переходах. Термохимические расчеты.
3. Понятие об энтропии. Изменение энтропии при химических процессах и фазовых переходах.
4. Энергия Гиббса и ее изменение при химических процессах. Направленность химических процессов.
5. Скорость химических реакций. Гомогенные и гетерогенные системы.
6. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс, константа скорости реакции.
7. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Цепные реакции.
8. Гомогенный и гетерогенный катализ. Физические методы ускорения химических реакций.
9. Необратимые и обратимые процессы. Химическое равновесие. Константа равновесия.
10. Основные факторы, влияющие на сдвиг химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.
11. Истинные растворы. Механизм растворения. Сольватная теория растворов Д. И. Менделеева. Термодинамика процессов растворения. Растворимость. Способы выражения концентрации растворов.
12. Растворы неэлектролитов и их свойства. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Давление пара растворов. Температура кипения, кристаллизация растворов. Законы Рауля. Эбуллиоскопия и криоскопия.
13. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация и ее причины.
14. Отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов, электролитов.
15. Сильные и слабые электролиты. Свойства растворов слабых электролитов. Степень диссоциации. Константа, диссоциации. Кислоты, основания, соли с точки зрения теории электролитической диссоциации.
16. Ионно-обменные реакции в растворах электролитов. Условия протекания таких реакций.
17. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель.
18. Гидролиз солей. Факторы, влияющие на гидролиз солей.
19. Химия воды. Свойства воды. Состав природных вод.
20. Жесткость воды. Методы умягчения воды: методы осаждения и методы ионного обмена.

**Типовые контрольные задания блоков и модулей  
для студентов инженерных специальностей**

**Типовая контрольная работа**

**Часть А**

1. Укажите экзотермический процесс:  
а)  $2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{H}_2\text{O}), \Delta\text{H} < 0$ ; б)  $(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO}), \Delta\text{H} > 0$ ;  
в)  $(\text{Cl}_2) + (\text{CO}) \leftrightarrow (\text{COCl}_2), \Delta\text{H} > 0$ ; г)  $(\text{H}_2) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow 2(\text{HCl}), \Delta\text{H} > 0$ .
2. Водный раствор мочевины с молярной концентрацией 2 моль/кг кипит при температуре (эбулиоскопическая константа воды равна 0,52):  
а) 100,52°C; б) 100° С; в) 101,56°C; г) 101,04°C.
3. Водный раствор  $\text{HNO}_3$  с молярной концентрацией 0,0001 моль/л (диссоциация полная) имеет pH:  
а) 4; б) 7; в) 10; г) 0.
4. Все соли какого из рядов подвергаются гидролизу по катиону?  
а) NaBr,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б)  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; в) KF,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; г)  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ .
5. Сокращенное ионное уравнение  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$  соответствует взаимодействию:  
а)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; б)  $\text{SO}_3 + \text{BaO}$ ; в)  $\text{BaS} + \text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_3$ .

**Часть Б**

1. Второй закон Рауля. Температура замерзания и кипения растворов.
2. Второй закон термодинамики. Энтропия системы.
3. Приготовить раствор с массовой долей раствора NaOH 20%, плотностью 1,22 г/мл. Рассчитать молярную концентрацию и титр раствора.
4. Запишите реакцию гидролиза в ионном и молекулярном виде следующих солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Указать реакцию среды.
5. Раствор KOH с молярной концентрацией 0,0016 моль/л имеет pH, равное 11,18. Вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов. Определить степень диссоциации.

## ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ № 2

### ЛЕКЦИЯ № 5. "Энергетика химических процессов"

План.

1. Основные понятия термодинамики: система; гомогенные и гетерогенные системы; открытые, закрытые и изолированные системы.
2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики.
3. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ.
4. Закон Гесса и его следствие.
5. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.
6. Свободная энергия Гиббса.

#### 1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы. Одним из основных понятий в термодинамике является система.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Классификация систем и их характеристики. В зависимости от однородности различают гомогенные и гетерогенные системы.

Гомогенная система - это однородная система, в которой нет частей, различающихся по свойствам и разделенных поверхностями раздела. Гомогенными системами являются, например, воздух, вода, истинные растворы.

Гетерогенная система - это разнородная система, состоящая из двух или более частей, отличающихся по свойствам, между которыми есть поверхность раздела, где свойства системы резко меняются. Гетерогенными системами являются, например, молоко, цельная кровь, смеси воды и льда, воды и масла. Для гетерогенных систем часто используют понятие "фаза". В этих случаях фаза рассматривается как часть гетерогенной системы, которая имеет одинаковые свойства и ограничена границей раздела. В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные, закрытые и открытые.

*Изолированная система* характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой. *Закрытая система* обменивается с окружающей средой энергией, а обмен веществом исключен. *Открытая система* обменивается с окружающей средой энергией и веществом, а следовательно, и информацией. Живой организм представляет собой открытую систему, жизнедеятельность которой невозможна без постоянного обмена веществом, энергией и информацией с окружающей средой. Абсолютно изолированных систем в природе нет.

В термодинамике принято различать три состояния системы: равновесное, стационарное и переходное.

Термодинамическое равновесное состояние системы характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствием потоков вещества и энергии в системе. Для выведения системы из этого состояния необходим обмен энергией или веществом между системой и окружающей средой. Важно различать состояния термодинамического равновесия и химического равновесия; последнее всегда имеет динамический характер, так как достигается в результате выравнивания скоростей обратимых процессов.

Стационарное состояние системы характеризуется постоянством свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, энергией и информацией между системой и окружающей средой.

Когда система переходит из одного равновесного или стационарного состояния в другое, то она находится в переходном состоянии. Переходное состояние характеризуется изменением свойств системы во времени.

Состояние системы характеризуется определенной совокупностью физических и химических величин, которые называются параметрами системы. Параметрами являются: масса ( $m$ ), количество вещества (число молей  $n$ ), объем ( $V$ ), температура ( $t$ ), давление ( $p$ ), концентрация ( $c$ ). Значение параметра можно измерять непосредственно. Параметры системы разделяют на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные параметры - параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества).

Интенсивные параметры - параметры, значения которых не зависят от числа частиц в системе (температура, давление, концентрация).

Различие экстенсивных и интенсивных параметров четко проявляется при взаимодействии систем, когда значения экстенсивных параметров суммируются, а интенсивных - усредняются.

Наряду с параметрами для характеристики состояния системы используют функции состояния. Их значения рассчитывают по соответствующим формулам исходя из значений параметров, описывающих данное состояние системы. Такой величиной является, например, энергия.

*Функции состояния системы - всегда экстенсивные величины.*

Значения параметров и функций состояния системы определяются только состоянием системы. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое изменение этих величин, т. е.  $\Delta$ , не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы, т. е. их значениями в этих двух состояниях.

**Процесс** - это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

В термодинамике изменение ( $\Delta$ ) параметра или функции состояния системы в результате процесса вычисляют как разность их значений, характеризующих конечное и начальное состояние системы. В отличие от состояния системы, которое характеризуется значением параметра или функции состояния, характеристикой процесса является их изменение или постоянство, т. е. значение  $D$ .

Процессы разделяют в зависимости от изменения параметров системы на изотермические, изобарические, изохорические:

изотермический процесс  $T = \text{const}$ ,  $\Delta T = 0$

изобарический процесс  $p = \text{const}$ ,  $\Delta p = 0$

изохорический процесс  $V = \text{const}$ ,  $\Delta V = 0$

Для описания движения материи в живых организмах, по мнению автора, необходимо знать три величины: энергию, энтропию и информацию.

Энергия ( $E$ ) - количественная мера интенсивности различных форм перемещения и взаимодействия частиц в системе, включая перемещение системы в целом и ее взаимодействие с окружающей средой. Энергия имеет размерность кДж/моль. В зависимости от формы движения различают тепловую, электрическую, химическую, ядерную и другие виды энергии. Термодинамика рассматривает превращение тепловой энергии в другие виды - механическую, химическую, электрическую и т. д. Движение материи включает перемещение частиц, которое характеризуется кинетической энергией ( $E_{\text{кин}}$ ), и взаимодействие частиц, которое характеризуется потенциальной энергией ( $E_{\text{пот}}$ ).

## **2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики**

Для описания энергетического состояния системы используется ее функция состояния - внутренняя энергия ( $U$ , кДж/моль).

Внутренняя энергия представляет собой полную энергию системы, которая равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц этой системы, в том числе на молекулярном, атомном и субатомном уровнях:  $U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$ .

Внутренняя энергия включает потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию движения всей системы в целом.

Внутренняя энергия - функция состояния, абсолютное значение которой определить невозможно, так как любая термодинамическая система материальна, а материя - с точки зрения ее

строения - неисчерпаема. Экспериментально можно определить изменение внутренней энергии при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом взаимодействии обмен энергией может осуществляться в виде работы и теплоты.

**Работа** - энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

Работа ( $A$ ) в термодинамике считается положительной, когда она совершается системой против внешних сил окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы уменьшается.

**Теплота** - энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. В термодинамике теплота ( $Q$ ) считается положительной, если она сообщается системе из окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы увеличивается.

**Работа и теплота не являются свойствами системы, а характеризуют процесс обмена энергией системы с окружающей средой, поэтому их величины зависят от пути процесса, по которому система перешла из одного состояния в другое.** Термины "работа" и "теплота" означают как сам процесс передачи энергии, так и величину передаваемой при этом энергии.

**Первое начало (или первый закон) термодинамики и есть закон сохранения энергии.** Этот закон выполняется во всех явлениях природы и подтверждается всем опытом человечества. Ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Закон сохранения энергии подтверждает положение диалектического материализма о вечности и неуничтожаемости движения, поскольку энергия, есть мера движения при его превращениях из одной формы в другую.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых совершается превращение энергии - теплоту и работу. Поэтому первое начало термодинамики и устанавливает соотношение между тепловой энергией ( $Q$ ) и работой ( $A$ ) при изменении общей энергии системы ( $\Delta U$ ). Изменение общей энергии системы выражается уравнением  $\Delta U = U_2 + U_1$ .

Из постоянства запаса внутренней энергии изолированной системы непосредственно вытекает: в любом процессе изменение внутренней энергии какой-нибудь системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой:  $\Delta U = Q - A$ .

Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок, однако все они выражают одну и ту же суть: неуничтожаемость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга:

*В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.*

Уравнение  $Q = \Delta U + A$  является математическим выражением первого начала термодинамики, которое в данном случае имеет следующую формулировку: *подведенное к системе тепло  $Q$  идет на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение внешней работы  $A$ .*

Если изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало, то уравнение первого начала термодинамики можно записать в следующем виде:  $\delta Q = dU + \delta A$ , где  $\delta Q$  - бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой,  $dU$  - бесконечно малое приращение внутренней энергии системы,  $\delta A$  - бесконечно малая работа (элементарная работа), совершаемая системой в том же процессе.

При переходе системы из одного состояния в другое внутренняя энергия в одних случаях увеличивается, в других - уменьшается. В соответствии с этим изменение внутренней энергии  $\Delta U$  имеет положительный знак или отрицательный. При пользовании уравнением первого начала термодинамики необходимо, чтобы все величины, входящие в это уравнение, были выражены в одних и тех же единицах энергии; чаще всего их выражают в джоулях.

Система может переходить из одного состояния в другое различными путями. Но в соответствии с законом сохранения энергии изменение внутренней энергии  $\Delta U$  системы не зависит от пути перехода: оно одинаково во всех случаях, если одинаковы начальное и конечное состояния системы. Количество же теплоты и количество работы  $A$  зависят от этого пути. Однако, как бы ни менялись значения  $Q$  и  $A$  при разных путях перехода системы из одного состояния в другое, их алгебраическая сумма всегда одинакова, если только одинаковы начальное и конечное состояния системы. Первое начало термодинамики имеет огромное философское значение. Утверждая неуничтожаемость энергии, оно тем самым обосновывает и неуничтожаемость материи, поскольку

энергия без материи существовать не может. Во всех процессах превращения материи неразрывно связаны с превращением энергии.

#### 4. Закон Гесса и его следствие

Во всех химических явлениях выполняется закон сохранения энергии. Соответственно и все законы термохимии являются следствием первого начала термодинамики,

В 1836 г. Г. И. Гесс установил закон термохимии: тепловой эффект химических реакций зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому реакция протекает. Этот закон также является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям, протекающим в изохорных или изобарных условиях. Так,  $\text{CO}_2$  можно получить непосредственно, сжигая углерод в кислороде, или же сначала сжигать его до  $\text{CO}$ , а затем уже до углекислого газа. Суммарные тепловые эффекты в обоих случаях равны.

Он дает возможность вычислять тепловые эффекты, не проводя химических реакций. Этот закон выполняется также в физиологии и в биохимии. Так, количество теплоты, получаемой от окисления пищевых продуктов в организме в результате целой серии сложных реакций, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в калориметрической бомбе, оказались тождественными. В качестве продукта неполного окисления белков из организма выделяется мочевины. Именно этим объясняется, что при полном сжигании белка в калориметрической бомбе теплоты выделяется больше, чем при окислении его в живом организме.

В термохимических расчетах часто пользуются следствиями, которые непосредственно вытекают из закона Гесса.

Следствие первое. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое. Это следствие используется в термохимических расчетах.

Пользуясь следствием из закона Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты перехода из одного аллотропного состояния в другое. Так, при переходе от алмаза к графиту выделяется  $\Delta H = -1,9$  кДж/моль; при переходе от графита к алмазу поглощается  $\Delta H = 1,9$  кДж/моль.

Следствие второе. В 1870 г. Лавуазье и Лаплас установили закон *количество тепла, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.*

Закон Лавуазье-Лапласа является частным случаем закона сохранения энергии и имеет большое практическое применение. Он выполняется при образовании химических соединений из более сложных веществ. Например, теплота образования  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  из  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  равна 13 кДж. Для разложения же одного моля  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на исходные оксиды  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  необходимо затратить также 13 кДж.

Закон Гесса дает возможность определять тепловые эффекты таких реакций, которые или не реализуемы, или не могут быть проведены чисто и до конца. На основании этого закона с термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями.

#### 5. Энтропия – как мера неупорядоченности системы.

##### Второй закон термодинамики

Наряду с энергией для характеристики движения частиц в термодинамике используется еще одна функция состояния – энтропия.

**Энтропия (S)** - термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности системы, т. е. неоднородности расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии системы в условиях термодинамически обратимого процесса равно отношению передаваемой теплоты к абсолютной температуре, при которой осуществляется данный процесс:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Энтропия имеет размерность Дж/(моль • К). Энтропия является экстенсивным свойством системы, поэтому изменение энтропии системы в результате какого-либо процесса равно раз-

ности энтропии конечного и начального состояний системы, независимо от пути процесса:

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}$$

Описание движения материи невозможно без таких термодинамических характеристик, как энергия и энтропия. Если энергия количественно характеризует интенсивность движения и взаимодействия частиц в системе, то энтропия - мера неупорядоченности системы, т. е. расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в процессе превращения энергии из одного вида в другой характеризует величину рассеяния энергии при этом процессе. Чем больше  $\Delta S$  в процессе превращения энергии из одного вида в другой, тем меньше коэффициент полезного действия (КПД) этого процесса. Именно этим объясняется низкий КПД при превращении тепловой энергии в электрическую (теоретический КПД  $\approx 40\%$ ). В то же время в гальваническом элементе, где химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, КПД может достигать 98%. В первом случае хаотические формы движения частиц необходимо превратить в направленное движение, т. е. имеем сильное изменение энтропии. Во втором случае направленное движение электронов и ионов, сопровождающее химическую реакцию, превращается в направленное движение заряженных частиц, т. е. упорядоченность движения частиц сохраняется, и поэтому изменение их энтропии незначительно, а, следовательно, и рассеяние энергии незначительно.

Для полной характеристики движения частиц в системе наряду с энергией и энтропией автор считает необходимой еще одну функцию состояния - информацию.

Информация ( $I$ ) - мера организованности системы, т. е. упорядоченности расположения и движения ее частиц. Информация выражается в битах, причем 1 бит информации эквивалентен 10-23 Дж/К, т. е. является очень малой термодинамической величиной. Энтропия и информация являются статистическими характеристиками движения, описывающими его с противоположных сторон. Это видно из взаимосвязи этих величин с соответствующими вероятностями данного состояния:  $S = k \ln W$ , где  $W$  - термодинамическая вероятность, равная числу возможных состояний системы при заданных значениях энергии, объема и числа частиц ( $W$  - очень большая величина);  $w$  - математическая вероятность данного информационного состояния системы ( $w$  - очень малая величина);  $k$  - постоянная Больцмана Дж/(моль·К)

Видимая эквивалентность информации и энтропии подобна эквивалентности массы и энергии по закону Эйнштейна:  $E = mc^2$ .

Для самоорганизующихся систем наряду с законами сохранения массы, электрического заряда, энергии имеет место еще один закон сохранения:

$$I + S = \text{const}$$

При этом, конечно, обе величины измеряются в одинаковых единицах, а значение их суммы зависит от типа системы. Это соотношение означает, что энтропия есть мера недостатка информации. При возрастании  $I$  убывает  $S$  и наоборот. Физический смысл этого закона: за полученную информацию система платит уменьшением своей энтропии, поэтому получение системой любой информации всегда связано с возрастанием энтропии в окружающей среде. Одним из важных аспектов термодинамики является формулировка условий самопроизвольности протекания любых процессов. Самопроизвольным, или спонтанным, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения. Следовательно, самопроизвольно система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. На основе первого закона термодинамики можно сформулировать один из важных принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу. Например, капля дождя всегда самопроизвольно падает вниз, уменьшая при этом свою потенциальную энергию.

Эту каплю воды в то же время необходимо рассматривать как совокупность очень большого числа молекул, когда происходит процесс ее испарения, протекающий самопроизвольно, несмотря на то, что он эндотермический (требует поступления энергии из окружающей среды). Следовательно, для описания условий протекания самопроизвольных процессов одного энерге-

тического принципа недостаточно, особенно в системах, состоящих из большого числа частиц. Главное изменение, которое происходит при испарении капли, заключается в переходе системы из жидкого состояния (с частично упорядоченным состоянием частиц) в парообразное, в котором частицы не упорядочены. Таким образом, для описания движения в системах, содержащих большое число частиц, необходимо учитывать неупорядоченность расположения и движения этих частиц, т. е. энтропию системы.

Значение энтропии системы как меры ее неупорядоченности зависит от агрегатного состояния и природы вещества, температуры, давления и сложности системы.

Энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем энтропия его в жидком состоянии, а последняя больше энтропии этого вещества в твердом состоянии:

$$S_{г} > S_{ж} > S_{тв}$$

Энтропия простых веществ зависит от их аллотропной формы:

$$S(C_{\text{Графит}}) > S(C_{\text{Алмаз}}) \quad S(O_2) > S(O_3)$$

Энтропия системы при повышении температуры возрастает, так как увеличивается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } T_1 > T_2, \text{ то } S_1 > S_2$$

Энтропия системы при повышении давления уменьшается, так как снижается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } p_1 > p_2, \text{ то } S_1 < S_2$$

Энтропия системы с увеличением ее сложности повышается, так как возрастает число видов частиц и вариантов их расположения. Для энергетической характеристики вещества при стандартных условиях, наряду со стандартной энтальпией, используют стандартную энтропию вещества  $S^\circ$ . В отличие от стандартной энтальпии, стандартная энтропия простых веществ не равна нулю. Энтропия всех веществ всегда больше нуля. В случае идеально упорядоченного кристалла при температуре 0 К его энтропия  $S = 0$ . Это дает естественную нулевую точку отсчета для значений энтропии (отсутствующую для ранее рассмотренных функций состояния  $U$  и  $H$ ) и позволяет измерить или теоретически рассчитать абсолютные значения энтропии. Поэтому перед символом энтропии вещества не ставят знак дельта ( $\Delta$ ). Значения энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин.

Изменение стандартной энтропии в химической реакции ( $\Delta S^\circ_p$ ) определяется разностью алгебраических сумм стандартных энтропии продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$  с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^\circ_p = \sum v_j S^\circ_j(Y_j) - \sum v_i S^\circ_i(X_i)$$

Второй закон (второе начало) термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов. Сначала рассмотрим изолированную систему, где исключен обмен энергией и веществом. Допустим, что в изолированной системе находятся два любых газа, например гелий и аргон, которые не взаимодействуют между собой и не перемешаны. Естественно, эти два газа будут самопроизвольно и необратимо смешиваться, а все свойства системы останутся без изменения, за исключением ее энтропии. В исходном состоянии системы, когда газы еще не смешались, ее энтропия  $S_{\text{нач}}$  меньше, чем энтропия  $S_{\text{кон}}$  состояния после смешивания газов, характеризующегося неупорядоченностью расположения и движения молекул газов. Следовательно, в результате самопроизвольного необратимого процесса в изолированной системе ее энтропия возросла:  $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} > 0$ .

На основе этого сформулирован второй закон термодинамики для изолированных систем.

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие необратимые процессы, при которых энтропия системы возрастает, т. е.  $\Delta S > 0$ .

Для неизолированных систем нужно учитывать не только изменение энтропии, но и изменение энергии. Поэтому необходимо рассматривать две тенденции, определяющие направление самопроизвольно протекающих процессов:

- 1) стремление системы к достижению минимума энергии;
- 2) стремление системы к максимуму энтропии, т. е. к неупорядоченности.

Все процессы, при которых энергия в системе уменьшается, а энтропия возрастает, протекают самопроизвольно. Самопроизвольность других процессов зависит от того, какая из этих двух тенденций - энергетическая или энтропийная – окажется более эффективной, какая из этих противоборствующих тенденций получит перевес над другой. В этом проявляется противоречивость материального мира.

### 6. Свободная энергия Гиббса

Для однозначной формулировки условие протекания самопроизвольных процессов в любых системах необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию, которая характеризовала бы одновременно и энергетику, и неупорядоченность данных систем. Впервые такую термодинамическую функцию ввел Д. У. Гиббс, и в память об этом выдающемся американском ученом ее назвали энергией Гиббса.

Многие реакции обычно происходят при изобарно-изотермических условиях. В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение ее энтропии и температуры. Функцией, учитывающей обе эти характеристики и противоположность в тенденции их изменения при самопроизвольных процессах, является энергия Гиббса  $G$ :  $G = H - TS$

Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях. Энергию Гиббса называют также изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией.

Подобно другим термодинамическим параметрам и функциям, характеризующим состояние системы, изменение энергии Гиббса в результате любого процесса определяется только конечным и начальным состоянием системы, независимо от пути процесса:  $\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$

Для полной энергетической характеристики вещества при стандартных условиях используют стандартную энергию Гиббса образования вещества  $\Delta G^\circ$ , значение которой дано в справочной литературе. Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования условно принята равной нулю. Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при стандартных условиях вычисляют по уравнению:

$$\Delta G_p^\circ = \sum \nu_j \Delta G_j^\circ(Y_j) - \sum \nu_i \Delta G_i^\circ(X_i)$$

где  $\Delta G_p^\circ(Y_j)$ ,  $\Delta G_p^\circ(X_i)$  – стандартные энергии Гиббса продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$ ;  $\nu_j$  и  $\nu_i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для этих процессов по уравнению:

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

где  $\Delta H$  - характеризует полное изменение энергии системы при  $p$ ,  $T = \text{const}$  и отражает стремление системы к минимуму энергии;  $T\Delta S$  – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности;  $\Delta G$  – характеризует ту часть энергии, которую можно превратить в работу, и является термодинамическим критерием возможности самопроизвольного протекания любых процессов при  $p$ ,  $T = \text{const}$ .

Второй закон термодинамики для любых систем формулируется следующим образом:

В системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е.  $\Delta G_{\text{кон}} < \Delta G_{\text{нач}}$ , или  $\Delta G < 0$ .

Таким образом, в соответствии со вторым законом термодинамики самопроизвольно ( $\Delta G_p < 0$ ) протекают все экзотермические реакции ( $\Delta H_p < 0$ ) при любой температуре, если они сопровождаются увеличением энтропии ( $\Delta S_p > 0$ ). Эндотермические реакции ( $\Delta H_p > 0$ ), сопровождающиеся уменьшением энтропии ( $\Delta S_p < 0$ ), не могут протекать самопроизвольно при любой температуре, так как в этих случаях  $\Delta G_p > 0$ .

## Тема самостоятельной работы

### Тема. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

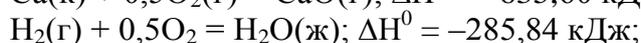
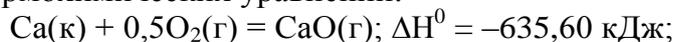
*Цель:* обеспечение студентов системой теоретических знаний и понятий в области химической термодинамики. Студент должен уметь на основе законов термодинамики прогнозировать направление протекания процессов.

*Задачи:* дать основные понятия термодинамики: система, параметры, функции; осмыслить законы термодинамики и направление самопроизвольных процессов; описать протекание во времени химических гомогенных и гетерогенных процессов.

#### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

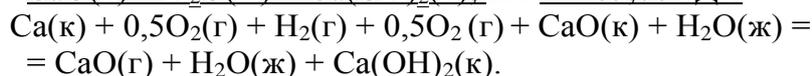
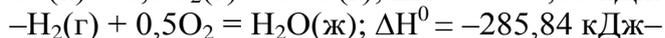
**Задание 1.** Дать ответы на предложенные теоретические вопросы, используя лекционный материал и учебные пособия.

**Задание 2.1.** Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования гидроксида кальция? Вычислите теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:

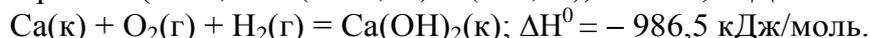


Ответ. Энтальпия ( $\Delta H$ ) – это термодинамическая функция, которая характеризует энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях ( $\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$ ). Тепловой эффект (энтальпия  $\Delta H$ ) химической реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций при постоянном давлении и температуре.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества ( $\Delta H^0$ ) – это энтальпия реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ при стандартных условиях:  $P = 1 \text{ атм}$ ,  $101325 \text{ Па}$ ;  $T = 298 \text{ К}$ . Согласно закону Гесса тепловой эффект (энтальпия) химической реакции зависит только от природы и состояния исходных и конечных веществ, но не зависит от пути перехода, этапов последовательных реакций. Применяв закон Гесса, вычислим теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:

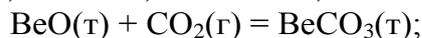
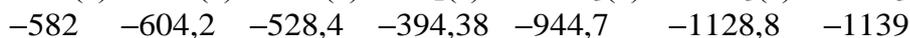
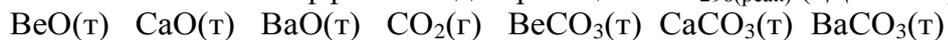


Сократив одинаковые значения, получим уравнение  $\text{Ca(к)} + \text{O}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{Ca(OH)}_2(\text{к})$  и расчет  $(-635,60 + (-285,84) + (-65,06)) = -986,5 \text{ кДж}$ .



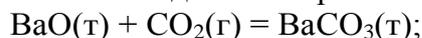
**Задание 2.2.** Какие из карбонатов:  $\text{BeCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{BaCO}_3$  можно получить при взаимодействии соответствующих оксидов с  $\text{CO}_2$ ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив  $\Delta G^0_{298}$  этих реакций.

Ответ. Зная значения стандартных значений энергии Гиббса карбонатов, оксидов и  $\text{CO}_2$ , рассчитаем тепловой эффект каждой реакции  $\Delta G^0_{298(\text{реак})}$  (кДж/моль).



$$\Delta G^0_{298(\text{реак})} = (-944,7) - (-582 + (-394,38)) = 31,68 \text{ кДж}.$$

Если  $\Delta G^0_{298(\text{реак})} > 0$ , то реакция не может идти самопроизвольно.



$$\Delta G^0_{298(\text{реак})} = -1139 - (-528,4 + (-394,38)) = -216,22 \text{ кДж}.$$

Если  $\Delta G^0_{298(\text{реак})} < 0$ , то реакция идет самопроизвольно.  $\text{CaO(т)} + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{т});$

$$\Delta G^0_{298(\text{реак})} = -1128,8 - (-604,2 + (-394,38)) = -130,22 \text{ кДж}.$$

Если  $\Delta G^0_{298(\text{реак})} < 0$ , то реакция идет самопроизвольно.

Наиболее энергично идет реакция образования  $\text{BaCO}_3$ , потому что имеет наименьшее значение  $\Delta G^0_{298(\text{реак})} = -216,22$  кДж.

**Задание 2.3.** Определите стандартную теплоту образования ( $\Delta H^0$ )  $\text{PbO}_2$  по уравнению  $\text{PbO}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ , если  $\Delta H^0_{298(\text{реак})} = -182,8$  кДж;  $\Delta H^0(\text{PbO}) = -218$  кДж/моль;  $\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}) = -242$  кДж/моль.

Ответ. Для данной реакции  $\text{PbO}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  изменение энтальпии равно  $-182,8$  кДж;



$$\Delta H^0_{298(\text{реак})} = \sum \Delta H^0_{\text{пр.}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх.}}$$

$$\Delta H^0_{298(\text{реак})} = (\Delta H^0(\text{PbO}) + \Delta H^0(\text{H}_2\text{O})) - (\Delta H^0(\text{PbO}_2) + \Delta H^0(\text{H}_2))$$

Подставим известные значения и определим стандартную теплоту образования ( $\Delta H^0$ )  $\text{PbO}_2$

$$-182,8 = (-218 - 242) - (\Delta H^0(\text{PbO}_2) + 0)$$

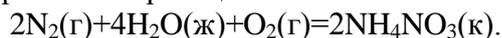
$$\Delta H^0(\text{PbO}_2) = -277,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Ответ. } \Delta H^0(\text{PbO}_2) = -277,2 \text{ кДж/моль}$$

### Вариант 1

1. Понятие: система; гомогенные и гетерогенные системы; открытые, закрытые и изолированные системы. Внутренняя энергия системы и энтальпия.

2. На основании расчета изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G^0_{298(\text{реак})}$ ) определить возможность самопроизвольного протекания реакции по схеме:



$$\Delta G^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -237,5 \text{ кДж/моль}; \Delta G^0_{298}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = -183,8 \text{ кДж/моль}.$$

### Вариант 2

1. Первое начало термодинамики. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо - и эндотермические реакции.

2. На основании  $\Delta H^0_{298}$  и  $S^0_{298}$  соответствующих веществ вычислить  $\Delta G^0_{298(\text{реак})}$  и определить возможность протекания реакции

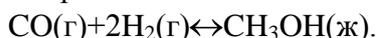


$\Delta H^0_{298}$  (кДж/моль) для  $\text{O}_2=0$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4=52,28$ ;  $\text{CO}_2=-393,51$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})=-285,84$ ;  $S^0_{298}$  (Дж/(моль·К)) для  $\text{O}_2=205,03$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4=219,4$ ;  $\text{CO}_2=213,6$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})=69,96$ .

### Вариант 3

1. Закон Гесса и его следствие.

2. При какой температуре наступит равновесие в системе



$$\Delta H^0_{298(\text{реак})} = -128,05 \text{ кДж/моль}; S^0_{298}(\text{CO}) = 197,4 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$S^0_{298}(\text{H}_2) = 130,6 \text{ Дж/(моль·К)}; S^0_{298}(\text{CH}_3\text{OH}) = 126,7 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

### Вариант 4

1. Направленность химических процессов. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второе начало термодинамики.

2. Рассчитайте  $\Delta S^0_{298(\text{реак})}$  реакции разложения бертолетовой соли

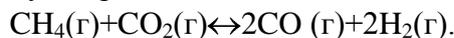


$$S^0(\text{KClO}_3) = 142,97 \text{ Дж/(моль·К)}, S^0(\text{KCl}) = 82,68 \text{ Дж/(моль·К)}; S^0(\text{O}_2) = 205,03 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

### Вариант 5

1. Энтальпия. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ.

2. При какой температуре наступит равновесие в системе



$$\Delta H^0_{298(\text{реак})} = +247,37 \text{ кДж/моль}, \text{ если } S^0_{298}(\text{CH}_4) = 186,19 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$S^0_{298}(\text{CO}_2) = 213,6 \text{ Дж/(моль·К)}; S^0_{298}(\text{H}_2) = 130,6 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$S^0_{298}(\text{CO}) = 197,4 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

## ЛЕКЦИЯ № 6. "Химическая кинетика и химическое равновесие"

План:

1. Основные понятия.
2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение.
3. Кинетическая классификация химических реакций: молекулярность и порядок.
4. Факторы, влияющие на скорость реакции.
5. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье.

### 1. Основные понятия

Химические и биохимические реакции – это химическая форма движения материи, которая проявляется в превращении одних веществ в другие. Термодинамика предсказывает только возможность этих превращений с позиции их энергетики. В тоже время необходимо знать, как это происходит и, как быстро протекают эти превращения.

Для понимания законов, определяющих протекание химических реакций, необходимо рассматривать их с позиции, как термодинамики, так и химической кинетики.

**Химическая кинетика** – это область химии, которая изучает механизм, скорость и закономерности протекания хим. реакций во времени. Существуют 2 типа реакций:

- *гомогенные* – исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе (нет поверхности раздела между реагентами). Реакция идёт во всём объёме системы.



обозначения фазовых состояний: ( ) – газ, { } – жидкость, [ ] – твердое вещество

- *гетерогенные* – происходят с веществами в различных фазовых состояниях. Реакция идёт на границе раздела фаз.  $2(N_2) + 4\{H_2O\} + (O_2) = 2[NH_4NO_3]$

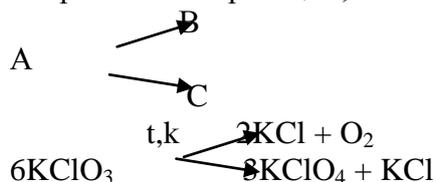
Различают элементарные и сложные химические процессы.

Элементарные (простые) реакции – протекает в одну стадию и описывается одним хим. уравнением.  $I_2 \rightarrow 2I$ ;  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

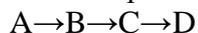
Сложная реакция – протекает в несколько стадий и имеет столько же констант скорости. Скорость сложных реакций зависит или определяется **лимитирующей стадией** (это реакция, которая протекает с наименьшей скоростью).

Классификация сложных реакций:

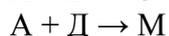
- параллельные реакции;



- последовательные реакции – протекают через ряд последовательных стадий;



- сопряженные реакции – всегда протекают одновременно;



- обратимые реакции – определяются разностью скоростей прямой и обратной реакции



- цепные реакции.

Механизм реакции – совокупность последовательных отдельных элементарных стадий, из которых складывается процесс. Механизм реакции в сложных процессах считается самым трудоемким.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации.

Средняя скорость гомогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время в секундах или минутах:  $v = \pm(C_2 - C_1)/(t_2 - t_1) = \pm\Delta C/\Delta t$ , моль/(л·с).

Средняя скорость гетерогенной реакции – это изменение концентрации (химического количества) реагирующих веществ в единицу времени на единицу площади.

$$v = \pm(n_2 - n_1)/((t_2 - t_1) \cdot S) = \pm\Delta n/(\Delta t \cdot S), \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{м}^2).$$

Более точно химическую реакцию характеризует мгновенная или истинная скорость, которая определяется как тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой скорости реакции.

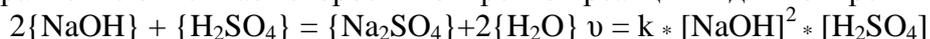
$$\pm \partial c / \partial \tau = \operatorname{tg} \alpha$$

## 2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение

Скорость реакции определяется концентрацией и природой реагирующих веществ, которые находятся в виде раствора. На основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики – закон действующих масс, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ с учетом их коэффициентов в виде степени.

В общем виде скорость реакции  $aA + bB + cC + \dots = fF + \dots$  по закону действующих масс характеризуется кинетическим уравнением  $v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Из последнего уравнения установлен физический смысл константы скорости  $k$ : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно 1. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от их концентраций и давления. Кинетическое уравнение описывает скорость конкретной реакции и для конкретных веществ.

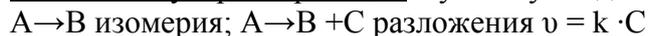


В гетерогенных процессах в кинетическом уравнении не указывается концентрация твердого вещества.  $[\text{C}] + (\text{O}_2) \rightarrow (\text{CO}_2) \quad v = k \cdot [\text{O}_2]$

## 3. Кинетическая классификация химических реакций: молекулярность и порядок.

Молекулярность реакции – определяется числом молекул, которые одновременно взаимодействуют между собой в элементарной стадии.

Мономолекулярные реакции – участвует один вид молекул.



Бимолекулярные реакции – ведётся взаимодействие 2-х частиц.



Тримолекулярные реакции – участвуют сразу три молекулы, характерны для газообразных веществ.  $A + B + C \rightarrow D \quad v = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$

Кинетический порядок реакций – определяется суммой показателей степени концентрации реакций.

Порядок элементарной стадии равен её молекулярности.

Реакции 1 порядка рассчитываются по уравнению:  $k = (2,303/\tau) \cdot \lg(a/(a-x))$

период полураспада  $\tau = 0,693/k$

Реакции 2 порядка – по уравнению:  $k = (2,303/\tau(a-b)) \cdot \lg((a-x) \cdot b/(b-x) \cdot a)$

## 4. Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления - для газовых реакций, от степени измельчения - для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

Факторы, влияющие на скорость реакции:

- концентрация реагирующих веществ (согласно закону действующих масс с повышением концентрации реагирующих веществ, скорость реакции увеличивается);

- давление – с повышением давления в газообразной системе, скорость реакции увеличивается: во сколько раз увеличивается давление, во столько же раз увеличивается и концентрация газообразного вещества.

- природа веществ;
- температура (в реакцию между собой вступает только активные молекулы, которые обладают дополнительной энергией – энергией активации).

Энергия активации – энергия, которая необходима для преодоления энергетического барьера, т.е. для перехода частицы в активное состояние; она рассчитывается как разность между наименьшим избытком энергии (активных молекул) и энергией молекулы в стационарном состоянии.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ , где  $v_1$  и  $v_2$  - скорости реакции соответственно при начальной ( $t_1$ ) и конечной ( $t_2$ ) температурах;  $\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на  $10^\circ\text{C}$ . Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

**Задача:** Для некоторой реакции  $\gamma=3$ . На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз?

Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции зависит от температуры по уравнению  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ . Найдём  $v_2/v_1 = \gamma^{\Delta t/10}$ ;  $81 = 3^{\Delta t/10}$ .  $\Delta t/10 = 4$ ;  $\Delta t = 10 \cdot 4 = 40^\circ\text{C}$ .

Ответ: На 40 градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз.

**Задача:** Как увеличится скорость реакции при повышении температуры с  $10^\circ\text{C}$  до  $70^\circ\text{C}$ , если  $\gamma=2$ ?

Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции зависит от температуры по уравнению  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ .

По условию задачи  $\Delta t = 70^\circ - 10^\circ = 60^\circ$  и  $\gamma=2$ . Тогда.  $v_2/v_1 = \gamma^{\Delta t/10} = 2^{60/10} = 64$

Ответ. При повышении температуры на  $60^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличится в 64 раза.

Сильное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации, если оно мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолет большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно. Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации. Зависимость скорости реакции от температуры и энергии активации выражается уравнением Аррениуса  $k = C \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT}$ . Это уравнение для температур  $T_1$  и  $T_2$  может быть записано в удобной форме

$$E = 2,3 R (T_1 \cdot T_2) / (T_1 - T_2) \cdot \lg K_{T1} / K_{T2}.$$

Чем выше температура, тем быстрее молекулы достигают активного состояния. Реакции не могут идти самопроизвольно при нормальных условиях, если  $E_{\text{акт}}$  больше 150 кДж, но скорость реакции можно определить и изменять также при низких  $T$ .

Катализатор – вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само не изменяется. Катализ – реакция с участием катализатора.

Особенности катализатора:

- используются небольшие количества;
- специфичность;
- вне органических реакций катализатор всегда остаётся неизменным, а в биохимических реакциях частично разрушается.

Сущность катализатора: катализатор с веществом образует комплекс или систему, которая обладает меньшей  $E_{\text{акт}}$ , в результате чего и увеличивается число активных молекул. По фазовому взаимодействию катализатора и субстрата различают:

- **гомогенный** – идёт во всём объёме системы; теория промежуточных стадий;
- **гетерогенный** – идёт на границе фаз или на активных центрах катализатора; обычно используют твёрдые катализаторы.

*Механизм действия катализатора объясняет:*

*адсорбционная теория:* молекулы сгущаются на поверхности катализатора, и в этом месте создаётся повышенное давление и под действием теплового движения молекул, молекулы распадаются на активные частицы; обязательно должны присутствовать активные центры катализатора.

*мультиплетная теория:* атомы на поверхности катализатора располагаются в определённом геометрическом соответствии. В центре геометрического соответствия идёт повышение температуры, в результате чего молекулы легко распадаются на активные частицы.

Ингибиторы – это вещества, замедляющие скорость реакции, участвуют в отрицательном катализе.

Промоторы – вещества, улучшающие действие катализатора.

По характеру химического взаимодействия различают 2 основные группы катализаторов:

- кислотно-основные;

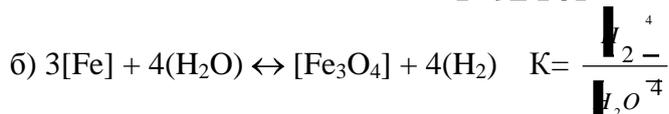
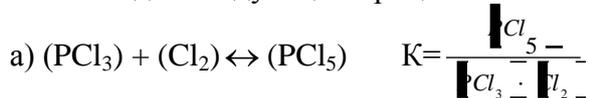
- окислительно-восстановительные.

*Ферменты* – биологические катализаторы белковой природы, которые присутствуют во всех живых клетках. Для них характерно высокие скорости, высокая специфичность, узкий интервал температурного действия. Механизм ферментативных реакций включает, по крайней мере, две стадии, а их скорость при данной температуре и кислотности среды зависит от концентрации и субстрата, и фермента, причем при заданной концентрации фермента скорость реакции достигает соответствующего предельного значения. Кроме того, на скорость ферментативных реакций влияет присутствие активаторов и ингибиторов данного фермента. Кинетические исследования необходимы для понимания процессов, развивающихся во времени и происходящих в различных живых системах, а также в окружающей среде. Эти исследования позволят найти причины и механизмы таких процессов, а в тех случаях, когда они вредны, изыскать методы их предупреждения.

## 5. Химическое равновесие

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми. Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление, pH), то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия (противоположную). Для любой обратимой реакции можно записать кинетическое уравнение по закону действующих масс. Согласно закону действующих масс состояние равновесия, количественно характеризуется константой равновесия  $K_{\text{равн}}$ . Константы равновесия для следующих процессов:



Константа химического равновесия зависит от природы веществ и агрегатного состояния, но не зависит от концентрации, давления и катализатора (связана с энергией Гиббса  $G = -2,303R \cdot T \cdot \lg K_{\text{равн}}$ ).

Особенности химического равновесия:

- динамический характер;
- постоянство во времени;

- подвижность;
- равновесие может устанавливаться как за счёт продуктов реакции, так и за счёт исходных веществ.

Значение константы равновесия характеризуют направленность процесса.

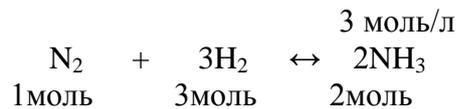
$K > 1$  – в большей степени идёт прямая реакция;

$K < 1$  – в большей степени идёт обратная реакция;

$K = 1$  – система в равновесии.

**Задача.** Исходные концентрации азота и водорода равны соответственно 5 и 6 моль/л. Найдите их равновесные концентрации в реакции синтеза аммиака, если равновесная концентрация аммиака равна 3 моль/л.

Решение.



Из уравнения реакции следует, что к моменту равновесия израсходовано 4,5 моль/л  $\text{H}_2$  и 1,5 моль/л  $\text{N}_2$ :

Следовательно, равновесная концентрация составляет:

$$[\text{H}_2] = 6 - 4,5 = 1,5 \text{ моль/л}; [\text{N}_2] = 5 - 1,5 = 3,5 \text{ моль/л}.$$

Константа химического равновесия равна

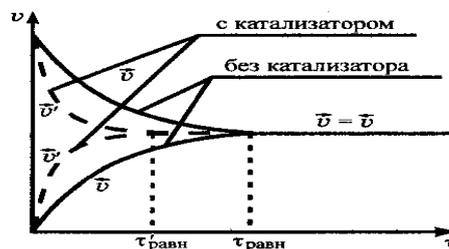
$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} = \frac{3^2}{1,5^3 \cdot 3,5} = 0,762.$$

**Ответ:** равновесная концентрация:  $[\text{H}_2] = 1,5$  моль/л;  $[\text{N}_2] = 3,5$  моль/л.

Химическое равновесие не устойчиво и легко нарушается. Смещение идёт по принципу Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление, реакция среды), то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия.

Факторы, влияющие на смещение:

- *концентрация реагирующих веществ*; с повышением – равновесие смещается вправо;
- *давление*; если реакции идёт без изменения объёма в газообразной системе, то давление не влияет на смещение равновесия; если реакция идёт с уменьшением объёма в газообразной системе, то повышение давления смещает равновесие вправо;
- *температура*; с повышением температуры в экзотермических реакциях равновесие смещается влево, а с понижением – вправо;
- *катализатор*; не влияет на смещение равновесия, т.к. ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Сокращает время наступления состояния равновесия (рис. 13.).



**Рис. 13.** Влияние катализатора на химическое равновесие

**Задача.** Для реакции  $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$   $\Delta H^0_p + 127,8$  кДж/моль определите направление смещения равновесия при увеличении давления, понижении температуры, уменьшении концентрации  $\text{CO}$ .

Решение. Реакция  $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$   $\Delta H^0_p + 127,8$  кДж/моль эндотермическая, поэтому понижение температуры смещает равновесие влево.

Реакция идёт с уменьшением объёма системы, поэтому увеличение давления смещает равновесие вправо. Уменьшение концентрации  $\text{CO}$  сместит равновесие влево.

## Тема самостоятельной работы

### Тема. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

*Цель:* формирование системы теоретических знаний и понятий в области химической кинетики.

*Задачи:* охарактеризовать сущность и особенности протекания во времени химических гомо- и гетерогенных процессов; объяснить обратимые процессы и принцип Ле-Шателье для химического равновесия; научиться на основе законов кинетики прогнозировать направление протекания процессов.

#### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

**Задание 1.** Дать ответы на предложенные теоретические вопросы, используя лекционный материал и учебные пособия.

**Задание 2.** Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции  $2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{H}_2\text{O})$ . Как изменится скорость реакции, если увеличить давление в 3 раза?

Ответ. По закону действующих масс для данной реакции скорость равна  $v = k[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ .

Пусть до изменения условий концентрация  $[\text{H}_2]$  равна  $a$ , концентрация  $[\text{O}_2]$  –  $b$  моль/л, тогда  $v_1 = k \cdot a^2 \cdot b$ .

После увеличения давления в 3 раза концентрация реагирующих веществ также увеличивается в 3 раза  $[\text{H}_2] = 3a$ ;  $[\text{O}_2] = 3b$ .

Тогда  $v_2 = k \cdot (3a)^2 \cdot 3b$ ;  $v_2 = 27 \cdot k \cdot a^2 \cdot b$ .

$$\text{Сравним: } \frac{v_2}{v_1} = \frac{27k \cdot a^2 \cdot b}{k \cdot a^2 \cdot b} = 27.$$

Находим, что скорость реакции увеличится в 27 раз.

**Задание 3.** Записать выражение константы равновесия для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ . В каком направлении будет смещаться равновесие реакции при уменьшении объема?

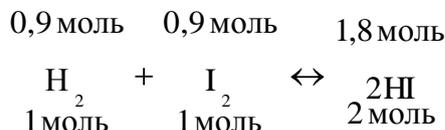
Ответ. По закону действующих масс для данной реакции скорость равна  $v = k[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ .

Выражение константы равновесия для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$  имеет вид  $K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$ .

Реакция идет с увеличением объема ( $4 > 2$ ), поэтому уменьшение объема будет смещать равновесие влево.

**Задание 4.** Равновесие реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  установилось при следующих концентрациях:  $[\text{H}_2] = 0,5$  моль/л,  $[\text{I}_2] = 0,1$  моль/л,  $[\text{HI}] = 1,8$  моль/л. Определить исходные концентрации йода и водорода и константу химического равновесия.

Ответ. Из уравнения реакции следует, что к моменту равновесия израсходовано 0,9 моль/л  $\text{H}_2$  и 0,9 моль/л  $\text{I}_2$ :



Следовательно, исходная концентрация составляет:

$$[\text{H}_2] = 0,5 + 0,9 = 1,4 \text{ моль/л}; [\text{I}_2] = 0,1 + 0,9 = 1 \text{ моль/л}.$$

Константа химического равновесия равна

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{1,8^2}{0,5 \cdot 0,1} = 64,8.$$

### Вариант 1

1. Классификация химических реакций. Гомогенные и гетерогенные химические реакции.
2. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции  $2(\text{CO}) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{CO}_2)$ . Как изменится скорость данной реакции, если давление в системе увеличить в 3 раза?
3. Записать выражение константы равновесия для реакции  
$$(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \leftrightarrow 2(\text{NH}_3), \Delta H < 0.$$

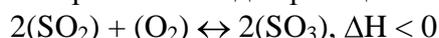
Определить смещение равновесия при увеличении концентрации  $\text{H}_2$ .

4. Исходные концентрации  $[\text{NO}]_{\text{исх}}$  и  $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}}$  в системе  $2(\text{NO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow 2(\text{NOCl})$  составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислить константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 %  $\text{NO}$ .

### Вариант 2

1. Скорость химической реакции и основные факторы, влияющие на нее (природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, катализаторы).
2. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции  $\{\text{Na}_2\text{CO}_3\} + 2\{\text{HCl}\} \rightarrow 2\{\text{NaCl}\} + \{\text{H}_2\text{O}\} + (\text{CO}_2)$ . Как изменится скорость реакции, если температуру увеличить на  $50^\circ\text{C}$  ( $\gamma = 2$ ).

3. Записать выражение константы равновесия для реакции



и определить смещение равновесия при повышении температуры.

4. В системе  $(\text{CO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow (\text{COCl}_2)$  равновесные концентрации реагирующих веществ следующие (моль/л):  $[\text{CO}] = 0,2$ ;  $[\text{Cl}_2] = 0,3$ ;  $[\text{COCl}_2] = 1,2$ . Вычислить константу равновесия системы и исходные концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}$ .

### Вариант 3

1. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции.
2. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции  $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \leftrightarrow 2(\text{NH}_3)$ . Как изменится скорость реакции, если температуру понизить на  $40^\circ\text{C}$  ( $\gamma = 2$ )?
3. Записать выражение константы равновесия для реакции  $(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO})$ ,  $\Delta H > 0$  и определить смещение равновесия при повышении давления.
4. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы  $2(\text{NO}) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO}_2)$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{NO}]_{\text{p}} = 0,05$ ;  $[\text{O}_2]_{\text{p}} = 0,02$ ;  $[\text{NO}_2]_{\text{p}} = 0,04$ . Вычислить константу равновесия и исходную концентрацию  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ .

### Вариант 4

1. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа.
2. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $(\text{CH}_4) + (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow (\text{CO}) + 3(\text{H}_2)$ . Как изменится скорость данной реакции, если увеличить давление в 3 раза?
3. Записать выражение константы равновесия для реакции  $(\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow (\text{CO}_2) + (\text{H}_2)$ ,  $\Delta H < 0$  и определить смещение равновесия при понижении давления.
4. Исходные концентрации  $[\text{NO}]_{\text{исх}}$  и  $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}}$  в системе  $2(\text{NO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow 2(\text{NOCl})$  составляют соответственно 0,8 и 0,5 моль/л. Вычислить константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 40 %  $\text{NO}$ .

### Вариант 5

1. Энергия активации. Факторы, определяющие величину энергии активации. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и тепловой эффект реакции.
2. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции  $2(\text{CO}) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{CO}_2)$ . Как изменится скорость реакции, если концентрацию  $\text{CO}$  уменьшить в 4 раза?
3. Записать выражение константы равновесия для реакции  $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \leftrightarrow 2(\text{NH}_3)$ ,  $\Delta H < 0$  и определить смещение равновесия при повышении давления.
4. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы  $(\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow (\text{CO}_2) + (\text{H}_2)$ , если равновесные концентрации реагирующих веществ равны (моль/л):  $[\text{CO}]_{\text{p}} = 0,04$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{p}} = 0,06$ ;  $[\text{CO}_2]_{\text{p}} = 0,08$ ;  $[\text{H}_2]_{\text{p}} = 0,08$ . Чему равны исходные концентрации воды и  $\text{CO}$ ?

## Лабораторная работа “Скорость химических реакций”

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления – для газовых реакций, от степени измельчения - для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

**Приборы и реактивы:** секундомер; химические стаканы по 50 и 100 мл; водяная баня; пробирки; микрошпатель; термометр на 50°C; ступка с пестиком; карбонат кальция (мел); диоксид марганца; хлорид калия; растворы: тиосульфата натрия ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,1$  моль/л), серной кислоты ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,1$  моль/л), хлороводородной кислоты ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,1$  моль/л), хлорида железа (III) ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,025$  моль/л, насыщ.), роданида калия ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,025$  моль/л, насыщ.), пероксида водорода (3%-ный).

**Опыт 1. Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ.** Эту зависимость удобно наблюдать, проводя реакцию взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

В три химические пробирки внести по 5 мл раствора тиосульфата натрия. Во вторую пробирку добавить 5 мл воды, в третью - 10 мл. В каждый раствор прилить поочередно по 5 мл серной кислоты, отмечая по секундомеру момент сливания реактивов и момент появления в их смеси еле уловимой голубоватой мути (опалесценция коллоидной серы), свидетельствующей о конце реакции. Начертить график зависимости изменения скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия и сделать вывод о характере этой зависимости. Результаты наблюдений записать в таблицу

.№ пробирки	Объем, мл			Время t, с	Скорость реакции, $v = 1/t$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$		
1	5	5	-		
2	5	5	5		
3	5	5	10		

**Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры реакционной смеси.** В три химические пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, а в три других пробирки - по 5 мл раствора серной кислоты. Одну пробирку с раствором тиосульфата натрия и одну пробирку с раствором серной кислоты поместить в водяную баню при комнатной температуре, выдержать 5-7 минут, затем слить раствор и отметить время протекания реакции по секундомеру, как указано в опыте 1. Повысить температуру водяной бани на 10°C и повторить опыт с другой парой пробирок. Повысить температуру водяной бани на 20°C по сравнению с исходной, поместить в нее третью пару пробирок с реактивами и еще раз повторить опыт. Результаты наблюдений оформить в виде таблицы и построить график зависимости скорости химической реакции от температуры, откладывая последнюю на оси абсцисс, а скорость - на оси ординат. Сделать вывод о характере зависимости скорости реакции от температуры.

**Опыт 3. Влияние катализатора на скорость химической реакции.** Налить в пробирку 3-4 мл раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и отметить появление на стенках пробирки небольшого количества мельчайших пузырьков газа. С помощью микрошпателя внести в пробирку немного кристаллического диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ) и отметить бурное выделение газа, сопровождающееся сильным разогревом пробирки. Выделяющийся газ испытать тлеющей лучинкой. Составить уравнение протекающей реакции и отметить роль диоксида марганца.

**Опыт 4. Влияние площади поверхности раздела фаз на скорость химической реакции в гетерогенной среде.** Взять два одинаковых кусочка мела (приблизительно величиной с горошину), один из них положить на листок фильтровальной бумаги и стеклянной палочкой измельчить в порошок. Опустить в пробирку кусочек мела, а в другую пробирку всыпать полученный порошок, добавить одновременно в обе пробирки по 1-2 мл 0,1 моль/л раствора соляной кислоты. Провести наблюдения до полного растворения мела в пробирках, написать уравнение прошедшей реакции и объяснить явления.

## Лабораторная работа “Химическое равновесие”

Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой. Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле-Шателье.

**Приборы и реактивы:** секундомер; химические стаканы по 50 и 100 мл; водяная баня; пробирки; микрошпатель; термометр на 50°C; гидроксид калия; растворы: серной кислоты ( $c_{\text{экв}}=0,1$  моль/л), хлороводородной кислоты ( $c_{\text{экв}}=0,1$  моль/л), хлорида железа (III) ( $c_{\text{экв}}=0,025$  моль/л, насыщ.), роданида калия ( $c_{\text{экв}}=0,025$  моль/л, насыщ.), соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , растворы крахмала и йода; растворы дихромата и хромата калия.

**Опыт 1. Смещение химического равновесия под влиянием концентраций веществ.** При взаимодействии  $\text{FeCl}_3$  роданидом аммония или калия образуется раствор роданида железа  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , интенсивно окрашенный в темно-красный цвет, причем реакция его образования обратима:  $\{\text{FeCl}_3\} + 3\{\text{NH}_4\text{SCN}\} \leftrightarrow \{\text{Fe}(\text{SCN})_3\} + 3\{\text{NH}_4\text{Cl}\}$ .

Разбавленные растворы  $\text{FeCl}_3$  слабо окрашены в желтый цвет, а растворы  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - бесцветны, поэтому изменение концентрации  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , сказывается на изменении интенсивности окраски раствора. Это позволяет наблюдать, в каком направлении смещается химическое равновесие образования роданида железа при изменении концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции.

В химический стакан на 50 мл налить 10 мл разбавленного раствора хлорида железа(III) и прибавить 10 мл разбавленного раствора роданида аммония. Если получившийся раствор окрашен слишком интенсивно, разбавить его дистиллированной водой. Полученный раствор разлить в четыре пробирки. Одну из них оставить для сравнения, а в три другие добавить: в первую – 1-2мл насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ ; во вторую – 1-2мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ; в третью - немного кристаллического  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Содержимое пробирок взболтать, окраску растворов сравнить с окраской контрольного раствора в четвертой пробирке. Сделать вывод о направлении сдвига химического равновесия в каждом опыте. Результаты наблюдений записать в таблицу следующей формы.

Номер пробирки	Добавляемые вещества	Изменение окраски	Направление смещения равновесия

**Опыт 2. Влияние температуры на химическое равновесие.** При действии йода на крахмал образуется непрочное соединение сложного состава, окрашенное в синий цвет. Эта реакция экзотермическая. Равновесие системы можно условно изобразить уравнением: крахмал + йод  $\rightarrow$  окрашенное вещество + Q кДж.

Налить в две пробирки по 2-3 мл раствора крахмала и добавить 2-3 капли йодной воды. Наблюдать появление синей окраски. Нагреть одну из пробирок. Исходя из принципа Ле-Шателье объяснить, почему при нагревании окраска становится менее интенсивной или даже совсем исчезает.

**Опыт 3. Смещение химического равновесия при изменении среды** (кислой или щелочной). Две пробирки до половины наполнить раствором дихромата калия, в другие две налить раствор хромата калия. Отличаются ли они по цвету? В одну пробирку с раствором дихромата калия прилить 1-2 мл раствора КОН. Вторая пробирка служит для сравнения. Заметна ли разница в окраске? Точно так же поступать с пробирками, содержащими хромат калия, с той лишь разницей, что в одну из них влить 1-2 мл раствора серной кислоты. Как изменяется цвет раствора? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## ЛЕКЦИЯ № 7. “Растворы. Свойства и состав растворов”

План:

1. Основные понятия. Растворимость.
2. Термодинамика процесса растворения.
3. Количественный состав растворов. Типы концентраций.

### 1. Основные понятия. Растворимость

В основном реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

Истинные растворы – гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворённого вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из 2-х и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основным растворителем – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твёрдые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

- концентрированные, разбавленные;
- насыщенные -равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;
- перенасыщенные (растворённое вещество выпадает в осадок);
- ненасыщенные (вещество ещё может раствориться).

**Растворимость** – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется коэффициентом растворимости ( $k$  или  $p$ ) – это масса растворённого вещества, приходящаяся на 100 или 1000г растворителя, в насыщенном растворе при определённой температуре.

Растворение начинается с того, что молекулы растворителя «прокладывают себе путь» между молекулами растворяемого вещества. Это может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: *подобное растворяется в подобном* (имеется в виду «подобное» по полярности). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу, и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрахлоридом углерода, причем и тот, и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких, как жиры или парафины. Вода, в свою очередь, растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ ), а также полярные неионные соединения, такие, как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т.е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ . Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы.

Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т.п.) в воде почти не диссоциируют.

Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк  $\text{CaCO}_3$ ) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной.

Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается – кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

## 2. Термодинамика процесса растворения

Процесс растворения связан с диффузией, т.е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого. В результате изменения структуры компонентов при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых ( $\Delta H$ ) и объемных ( $\Delta V$ ) эффектов при растворении.

Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, разделяя его на три процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ( $\Delta H_1 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ); этот процесс называется фазовым переходом;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ( $\Delta H_2 < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ); этот процесс называется гидратацией;

в) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ( $\Delta H_3 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ); этот процесс называется диффузией.

Суммарная энтальпия процесса растворения ( $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ) может быть положительной (эндотермическое растворение) и отрицательной (экзотермическое растворение), причём  $\Delta H_3$  обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрастать или уменьшаться.

Таким образом, процесс растворения можно записать:



Растворение – самопроизвольный процесс, поэтому  $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$ . Величина и знак  $\Delta G_{\text{растворения}}$  определяются энтропийным и энтальпийным факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}.$$

Энтальпию растворения кристаллического вещества ионного типа можно рассматривать как сумму энтальпии фазового перехода (ф.п.) и энтальпии сольватации (если растворитель вода, то энтальпии гидратации):  $\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$ , где  $\Delta H_{\text{растворения}}$  – изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из ионного кристалла и растворителя;  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – изменение энтальпии при взаимном удалении ионов в процессе разрушения кристаллической решетки соли;  $\Delta H_{\text{гидр.}}$  – изменение энтальпии при гидратации стехиометрической смеси положительных и отрицательных ионов.

Борьба двух вкладов в последнем приведенном уравнении определяет знак теплового эффекта растворения соли (экзотермический или эндотермический), так как  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – большая эндотер-

мическая величина ( $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$ ). а  $\Delta H_{\text{гидр.}}$  - близкая к ней по абсолютному значению экзотермическая величина ( $\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$ ).

Таким образом:

**а) если  $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$ , то  $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$ , процесс эндотермический;**

**б) если  $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$ , то  $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$ , процесс экзотермический.**

Процесс растворения зависит и от энтропийного фактора:  $\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_{\text{ф.п.}} + \Delta S_{\text{гидр.}}$ .

При растворении твердых веществ  $\Delta S_{\text{ф.п.}} > 0$ . Гидратация означает упорядочение состояния системы (происходит уменьшение числа частиц) и в этом случае  $\Delta S_{\text{гидр.}} < 0$ . Однако, по абсолютной величине  $\Delta S_{\text{гидр.}}$  невелико, то есть  $|\Delta S_{\text{ф.п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$ , поэтому, растворение твердых веществ всегда сопровождается возрастанием энтропии раствора.

Процесс растворения газа в жидкости, как правило, экзотермический ( $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$ ). Эта общая закономерность для растворов газов в жидкостях имеет, однако, некоторые исключения. Так, растворимость благородных газов в жидких углеводородах возрастает при повышении температуры. Процесс образования насыщенного раствора в данном случае - эндотермический.

С точки зрения термодинамики все растворы можно разделить условно на две группы: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Идеальные растворы — это такие растворы, у которых отсутствуют все виды взаимодействий между частицами растворенного вещества и частицами растворителя. Для идеальных растворов

$\Delta H_{\text{растворения}} = 0$ , т.к.  $\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$  и

$\Delta H_{\text{растворения}} = 0$ , то  $\Delta G_{\text{растворения}} = -T\Delta S_{\text{растворения}}$ .

Так как,  $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$ , то единственная движущая сила образования идеального раствора - увеличение энтропии. Идеальных растворов в природе нет. Но по свойствам к ним приближаются реальные, сильно разбавленные растворы, в которых взаимодействие между частицами становится настолько малым, что его можно не учитывать.

Обычно свойства разбавленных растворов делят на две группы. К первой относятся свойства, не зависящие для данного растворителя от природы растворенного вещества, а зависящие от числа растворенных частиц. Эти свойства называются коллигативными.

К коллигативным свойствам относятся: осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, повышение температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем. Следует иметь в виду, что при одной и той же концентрации растворов электролита и неэлектролита, общее число частиц в растворе электролита будет больше с учетом процесса диссоциации.

Ко второй группе относятся свойства, зависящие от природы растворенного вещества. Это электрическая проводимость, оптические (поглощение, преломление и т.д.) объемные и другие свойства.

### 3. Количественный состав растворов. Типы концентраций

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

**Концентрация** – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

**Массовая доля вещества ( $\omega$ )** – отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m:\omega(x) = m(x)/m(\text{р-ра})$ . Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

**Объемная доля вещества ( $\varphi$ )** выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси.  $\varphi(x) = V(x)/V(\text{р-ра})$ .

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные процен-

ты  $10^{\circ}$ ), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

**Молярная доля растворённого вещества ( $\chi$ )** численно равна отношению химического количества растворённого вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси.  $\chi(x) = n(x)/\sum n_i$ .

**Молярная концентрация  $C(x)$**  показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$C(x) = n(x)/V(p-ра)$ . Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 л раствора.

**Моляльность раствора ( $b$ )** – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Так, 0,1-моляльный раствор хлорида натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г  $H_2O$ . Эта единица используется реже, чем молярность.

$b(x) = n(x)/m(p-ля)$ .

**Молярная концентрация эквивалента  $C(1/z(x))$**  (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:  $C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p-ра)$ . Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода  $H^+$ .

## ЛЕКЦИЯ № 8. “Растворы электролитов”

План:

1. Типы электролитов Теория электролитической диссоциации.
2. Ионные реакции.
3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).

### 1. Типы электролитов Теория электролитической диссоциации

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. Электролиты – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы ( $K^+$ ) и отрицательно заряженные анионы ( $A^-$ ), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток.

Процесс распада вещества на ионы при растворении называется электролитической диссоциацией. Основные положения теории электролитов описываются теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.) и теорией сильных электролитов:

1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что и увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;

2) ионы в растворе образуют ионсолеваты (ионгидраты) с помощью сил различной природы – от донорно-акцепторных до вандерваальсовых; при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;

3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;

4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ ):

$\alpha$  = число диссоциированных молекул/общее число растворенных молекул.

По величине  $\alpha$  различают сильные ( $\alpha \geq 0,3$ ) и слабые электролиты. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для которых  $\alpha > 30\%$ , слабыми – если  $\alpha < 3\%$  и средней силы – если  $3\% < \alpha < 30\%$ , причем все указанные значения  $\alpha$  относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , муравьиная  $\text{HCOOH}$ , сернистая  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , фосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.) К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , гидроксиды многих d-элементов [ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и др.], а также немногие соли [ $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  и др.].

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие:  $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ , которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации –  $K$ ).

Диссоциация – обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов  $\text{K}_n\text{A}_m : \text{K}_n\text{A}_m \leftrightarrow n\text{K}^{a+} + m\text{A}^{b-}$  можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{K}^{a+}]^n \cdot [\text{A}^{b-}]^m}{[\text{K}_n\text{A}_m]}$$

Константа равновесия  $K$  называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше  $K$ , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение  $K$  постоянно при определенной температуре и в отличие от  $\alpha$  не зависит от концентрации.

Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Константа диссоциации и степень диссоциации взаимосвязаны между собой по закону разбавления (Оствальд, 1888 г.)

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}.$$

Величина  $K$  зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$  обусловлено оттягиванием электронов от группы  $\text{OH}$  электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов  $K < 10^{-4}$ . При  $K < 10^{-4}$  и  $c = 0,1$  моль/л согласно формуле  $\alpha < 3\%$ , что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятыми считаются протонная теория Бренстеда–Лоури и электронная теория Льюиса. Протонная теория Бренстеда–Лоури применима лишь к протонсодержащим или протонприсоединяющим веществам. Согласно этой теории кислотой называется вещество, способное

быть донором протонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) протон:  $\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$ . По определению,  $\text{HAn}$  – кислота,  $\text{An}^-$  – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание.  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ . Любое кислотно-основное равновесие включает взаимодействие двух пар сопряженных кислот и оснований.

В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества. Произведения констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равно ионному произведению воды. По известным  $K_{\text{к}}(\text{кисл})$  можно легко найти значения сопряженных  $K_{\text{б}}$ .

Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. При взаимодействии донора электронной пары:  $\text{NF}_3$  (кислота) и акцептора электронной пары  $\text{BF}_3$  (основание) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связини кислота, ни основание протонов не содержат.

Эта концепция расширяет границы веществ, проявляющих кислотно-основные свойства, включая в себя протонотдающие и протонприсоединяющие системы.

В периоде сила кислородсодержащей кислоты растет с увеличением заряда и с уменьшением радиуса иона кислотообразующего элемента:  $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$

Для одного и того же элемента константа диссоциации различных кислот возрастает по мере увеличения степени окисления кислотообразующего элемента примерно на пять порядков каждый раз.  $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$ ,  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{SO}_4$

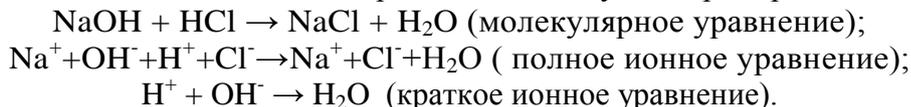
В пределах одной группы элементов сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса кислотообразующего элемента:  $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$

Для многоосновных кислот способность к депротонизации уменьшается по мере увеличения отрицательного заряда аниона:  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$

При этом константа диссоциации каждой последующей ступени уменьшается примерно на пять порядков:  $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$ .

## 2. Ионные реакции

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

## 3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН)

Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Применение закона действия масс к процессу диссоциации воды дает возможность записать константу электролитической диссоциации:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,82 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C).}$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна  $1000/56 = 55,56$  моль/л.

Преобразив уравнение, получаем  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,82 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$ .

Произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксила называется ионным произведением воды:  $K_w=[H^+]\cdot[OH^-]$ . В воде и разбавленных водных растворах при определенной температуре ионное произведение воды является величиной постоянной. При 25°C  $K_w=10^{-14}$ . Пользуясь ионным произведением воды, можно дать характеристику среды раствора, т. е. определить, какую реакцию имеет раствор: кислую, нейтральную или щелочную. В кислых средах –  $[H^+]>[OH^-]$ , в нейтральных –  $[H^+]=[OH^-]$ , в щелочных –  $[H^+]<[OH^-]$ . Для количественной характеристики среды растворов чаще всего пользуются концентрацией водородных ионов: кислый раствор –  $[H^+]>10^{-7}$  моль/л; нейтральный –  $[H^+]=10^{-7}$  моль/л; щелочной –  $[H^+]<10^{-7}$  моль/л. Зная концентрацию ионов водорода, всегда можно вычислить концентрацию гидроксильных ионов по формуле ионного произведения воды.

На практике для удобства характеристики реакции растворов обычно пользуются водородным показателем pH, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:  $pH = - \lg [H^+]$ . Тогда pH различных растворов будут иметь следующие значения:

**pH < 7 – среда кислая; pH = 7 – среда нейтральная; pH > 7 – среда щелочная.**

Для характеристики кислотности используется водородный показатель (pH), рассчитываемый по уравнениям:  $pH = - \lg[H^+]$  – для слабых электролитов;  $pH = - \lg a (H^+)$  – для сильных электролитов

Реже для характеристики реакции среды раствора используется гидроксильный показатель pOH, равный:  $pOH = - \lg[OH^-]$  – для слабых электролитов;  $pOH = - \lg a(OH^-)$  – для сильных электролитов

Существуют различные методы определения водородного показателя растворов. Наибольшее распространение получили колориметрический и электрометрический методы. Колориметрический метод основан на изменении окраски индикаторов в зависимости от концентрации водородных ионов. Индикаторами называют вещества, имеющие различную окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Они представляют собой слабые органические кислоты или слабые основания, недиссоциированные молекулы которых имеют другую окраску, чем образуемые ими ионы. Например, недиссоциированные молекулы лакмуса – красного цвета, а образуемые им анионы – синего цвета; молекулы фенолфталеина – бесцветные, а его анионы окрашены в интенсивно малиновый цвет (табл 4.). Изменение окраски различных индикаторов происходит при определенных для каждого из них значениях pH. Окраска лакмуса (красный-синий) изменяется при pH=7, метилоранжа (красный-желтый) – при pH=4, фенолфталеина (бесцветный-малиновый) – при pH=9. Используя набор различных индикаторов, можно достаточно точно определить pH раствора. При электрометрическом методе определения pH применяют лабораторные pH-метры, или иономеры.

Т а б л и ц а 4. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска	
		В кислой среде	В щелочной среде
Метиловый фиолетовый	0-3	Желто-зеленая	Фиолетово-голубая
Метиловый оранжевый	3,1-4,4	Красная	Желтая
Лакмус	5-8	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,3-10,0	Бесцветная	Красная
Индиго карминовый	12-14	Голубая	Желтая

## ЛЕКЦИЯ № 9. “Растворы и их коллигативные свойства”

План:

1. Основные понятия. Растворимость.
2. Коллигативные свойства.

### 1. Основные понятия. Растворимость

В основном реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

Истинные растворы – гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворённого вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из 2-х и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основной растворитель – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твёрдые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

- концентрированные, разбавленные;
- насыщенные -равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;
- перенасыщенные (растворённое вещество выпадает в осадок);
- ненасыщенные (вещество ещё может раствориться).

**Растворимость** – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется коэффициентом растворимости ( $k$  или  $p$ ) – это масса растворённого вещества, приходящаяся на 100 или 1000г растворителя, в насыщенном растворе при определённой температуре.

Растворение начинается с того, что молекулы растворителя «прокладывают себе путь» между молекулами растворяемого вещества. Это может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: *подобное растворяется в подобном* (имеется в виду «подобное» по полярности). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу, и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрахлоридом углерода, причем и тот, и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких, как жиры или парафины. Вода, в свою очередь, растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ ), а также полярные неионные соединения, такие, как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т.е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ . Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы.

Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т.п.) в воде почти не диссоциируют.

Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк  $\text{CaCO}_3$ ) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной. Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

**Влияние температуры и давления.** Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается – кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

## 2. Коллигативные свойства

Разбавленные растворы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества. Поэтому свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от числа частиц в единице объема раствора, т. е. от их концентрации.

**Коллигативными свойствами** называются свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.

Коллигативными свойствами разбавленных растворов являются:

- скорость диффузии;
- осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- температура кристаллизации (замерзания) раствора;
- температура кипения раствора.

Очевидно, что если на концентрированный водный раствор какого-нибудь вещества осторожно налить воду так, чтобы не произошло перемешивания, то через некоторое время обязательно произойдет выравнивание концентрации вещества по всему объему системы вследствие диффузии.

**Диффузией** в растворе называется самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента концентрации растворенного вещества и приводит к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.

Причиной диффузии, с позиции термодинамики, является стремление системы к максимуму энтропии. Несмотря на хаотический характер теплового движения частиц в системе, диффузия частиц как результат этого движения всегда направлена от большей концентрации к меньшей. Направленный характер диффузия имеет до тех пор, пока есть различия в концентрации частиц в отдельных частях системы. После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется скоростью диффузии. Скорость диффузии прямо пропорциональна температуре и разности концентраций по обе стороны поверхности, через которую осуществляется диффузия. В то же время скорость диффузии обратно пропорциональна вязкости среды и размеру частиц.

## Осмоз

Рассмотрим случай, когда на пути диффузии частиц растворенного вещества и растворителя находится мембрана с избирательной проницаемостью, через которую свободно проходят молекулы растворителя, а молекулы растворенного вещества практически не проходят. Лучшей избирательной проницаемостью обладают мембраны, изготовленные из при-

родных тканей животного и растительного происхождения (стенки кишок и мочевого пузыря, различные растительные ткани).

**Осмозом** называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью.

В начальный момент при осмосе скорости диффузии молекул растворителя через мембрану от растворителя к раствору ( $v_{p-ля}$ ) и от раствора к растворителю ( $v_{p-ля}$ ) будут различными ( $v_{p-ля} > v_{p-ля}$ ) вследствие:

- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы,  $c^I_{p-ля} > c^II_{p-ля}$ ;
- большей площади поверхности мембраны, свободной от частиц растворенного вещества со стороны чистого растворителя  $v$ , чем со стороны раствора  $s$ , где часть поверхности мембраны занята частицами растворенного вещества, т. е.  $s^I > s^II$ ;
- большей подвижности молекул растворителя в чистом растворителе, чем в растворе, где есть межмолекулярное взаимодействие между веществом и растворителем, уменьшающее подвижность молекул растворителя.

Из-за этих различий через некоторое время, вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделенных частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны раствора, скорости диффузии растворителя будут изменяться по-разному:  $v_{p-ля}$  - уменьшаться, а  $v_{p-ля}$  - увеличиваться. Это обстоятельство обязательно приведет к наступлению в системе состояния динамического физико-химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей диффузии молекул растворителя через мембрану  $v_{p-ля} = v_{p-ля}$ . Появляющееся избыточное гидростатическое давление в системе является следствием осмоса, поэтому это давление называется осмотическим.

**Осмотическим давлением ( $\pi$ )** называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В. Пфедфер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов, установили, что оно подчиняется объединенному газовому

**закону Менделеева - Клапейрона:  $\pi = cRT$**

где  $c$  - молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Из этого уравнения видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и от температуры. Однако это уравнение справедливо только для растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц, т. е. для идеальных растворов. В реальных растворах имеют место межмолекулярные взаимодействия между молекулами вещества и растворителя, которые могут приводить или к диссоциации молекул растворенного вещества на ионы, или к ассоциации молекул растворенного вещества с образованием из них ассоциатов. Диссоциация молекул вещества в водном растворе характерна для электролитов. В результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается.

Ассоциация наблюдается, если молекулы вещества лучше взаимодействуют между собой, чем с молекулами растворителя. В результате ассоциации число частиц в растворе уменьшается. Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать **изотонический коэффициент  $i$** . Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента:

$$i = \frac{\text{число частиц растворенного вещества}}{\text{число частиц исходного вещества}}$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации,  $i = 1$ .

Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации  $i > 1$ , причем максимальное его значение ( $i_{max}$ ) для данного электролита равно числу ионов в его молекуле:

	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
$i_{max}$	2	3	4	5

Для растворов, в которых вещество находится в виде ассоциатов,  $i < 1$ , что характерно для коллоидных растворов. Для растворов белков и высокомолекулярных веществ величина  $i$  зависит от концентрации и природы этих веществ

С учетом межмолекулярных взаимодействий осмотическое давление для реальных растворов равно:

$$\pi = i c R T, \text{ причем } \begin{array}{l} i > 1 \text{ для электролитов} \\ i = 1 \text{ для неэлектролитов} \\ i < 1 \text{ для веществ, склонных к ассоциации} \end{array}$$

Это уравнение правильно отражает наблюдаемое в эксперименте осмотическое давление растворов с одинаковой массовой долей вещества, но с различной природой и состоянием растворенного вещества в растворе.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше. Другими словами, в результате осмоса происходит всасывание растворителя в ту часть системы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются изотоническими и между ними происходит подлинно равновесный обмен растворителем. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением гипертоническим раствором называется тот, у которого осмотическое давление больше, а гипотоническим - раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического раствора, стремясь выровнять концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами.

#### Давление насыщенного пара над раствором

Наличие в жидкости небольшой части молекул с высокой энергией и скоростью движения приводит к тому, что те из них, которые находятся на поверхности и движутся вверх, оказываются в состоянии, за счет своей кинетической энергии, преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия и выйти за пределы жидкости, перейдя в парообразное состояние. При этом энтропия системы в целом возрастает, что делает процесс испарения, несмотря на его эндотермичность, самопроизвольным. Наряду с испарением происходит обратный процесс конденсация - тоже самопроизвольный, но вследствие экзотермичности. Таким образом, устанавливается динамическое физико-химическое равновесие, при котором число молекул, переходящих в единицу времени с единицы поверхности в пар (скорость испарения  $v_{\text{исп}}$ ) равна числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации  $v_{\text{конд}}$ ), т. е.  $v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$ .

Давление насыщенного пара над чистым растворителем обозначается  $p^0$ . При повышении температуры, согласно принципу Ле Шателье, давление насыщенного пара возрастает. Представим, что в насыщенную систему *жидкость - пар* введено нелетучее вещество, переход которого в паровую фазу исключен. Растворение нелетучего вещества будет затруднять испарение растворителя вследствие:

- уменьшения подвижности молекул растворителя за счет межмолекулярного взаимодействия растворитель - вещество;
- уменьшения поверхности испарения, так как часть поверхности занята молекулами нелетучего вещества;
- уменьшения концентрации молекул растворителя в растворе.

Следовательно, произойдет смещение равновесия в сторону жидкости, а давление насыщенного пара растворителя над раствором ( $p$ ) всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем ( $p^0$ ). Ф. Рауль (1886) сформулировал свой первый закон следующим образом.

При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:

$$(p^0 - p)/p^0 = n/(n + N)$$

где  $N$  - число молей растворителя в растворе;  $n$  - число молей нелетучего вещества. Таким образом, согласно закону Рауля, для идеальных растворов понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества. Для реальных

растворов, где имеют место межмолекулярные взаимодействия, в это уравнение необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \frac{n}{n + N}, \quad \text{причем } i > 1 \text{ для электронов; } i = 1 \text{ для неэлектронов}$$

$i < 1$  для веществ, склонных к ассоциации

В соответствии с закономерностями равновесных фазовых превращений понижение давления насыщенных паров растворителя над раствором обязательно должно изменить температуру фазовых переходов для растворов.

### **Температура кристаллизации (замерзания) раствора, температура кипения раствора.**

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависят от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твёрдое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через  $t_0$ , а раствора через  $t_1$ , найдем относительное понижение температуры замерзания раствора  $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$ . На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально его моляльной концентрации:  $\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m$ , где  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/1000г раств-ля.

**Криоскопическая константа (K)** – величина, показывающая, на сколько градусов одномоляльный раствор данного неэлектролита замерзает ниже, чем чистый растворитель. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды  $K = 1,86^\circ\text{C}$ , для бензола –  $5,12^\circ\text{C}$ , для нитробензола –  $6,9^\circ\text{C}$  и т. д. Метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называют криоскопическим методом. Методом криоскопии можно определять молекулярные массы растворенных веществ неэлектролитов.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению  $t_{\text{зам}}$ .

$$\text{Формула } \Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р.}} = K \cdot C_m(B) = K \cdot m_B \cdot 1000 / M_B \cdot m_0;$$

где  $t_0$  – температура замерзания чистого растворителя;  $t_{\text{зам.р.}}$  – температура замерзания раствора;  $C_m(B)$  – моляльность растворенного вещества;  $m_B$  – масса растворенного вещества;  $M_B$  – молярная масса растворенного вещества;  $m_0$  – масса растворителя;  $K$  – криоскопическая постоянная (коэффициент для воды  $K = 1,86$ ).

Она находит практическое применение для расчета антифризов, т. е. жидкостей с пониженной точкой замерзания и применяемых в системе охлаждения автомобилей и тракторов. Например, такой антифриз, как 55 %-ный раствор этиленгликоля в воде не замерзает даже при температуре  $-40^\circ\text{C}$ .

Закон Рауля в виде уравнения справедлив только лишь для растворов неэлектролитов. Однако свойства растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворяется электролит, то в результате диссоциации его на ионы общее число частиц в растворе возрастает. В связи с этим в растворах электролитов понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения больше, чем в растворах неэлектролитов одной и той же моляльной концентрации. Для разбавленных растворов электролитов уравнения принимают вид  $\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m$ , где  $i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Он показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и непродиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент рассчитывают по формуле  $i = t_{\text{эксп}} / t_{\text{теор}}$ , где  $t_{\text{эксп}}$  – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем;  $t_{\text{теор}}$  – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.

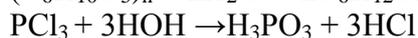
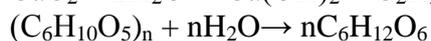
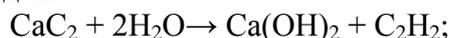
## ЛЕКЦИЯ № 10. “Гидролиз солей”

План:

1. Сущность гидролиза.
2. Типы гидролиза.
3. Количественные характеристики гидролиза.

### 1. Сущность гидролиза

Гидролиз (гидролитическое разложение) – это реакция взаимодействия сложных веществ с водой.



При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого:  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{FeOH})^{2+} + \text{H}^+$ ;  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ .

При этом изменяется pH раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название гидролиз или, применительно к любому растворителю, сольволиз.

**Гидролизом соли** называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, с образованием слабого электролита в результате чего изменяется pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания.

**Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита.**

Гидролиз происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли – катион, анион, или оба вместе, – способны образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие соединения, а это, в свою очередь, происходит тогда, когда катион – сильно поляризуемый (катион слабого основания), а анион – легко поляризуется (анион слабой кислоты). При этом изменяется pH среды. Если же катион образует сильное основание, а анион – сильную кислоту, то они гидролизу не подвергаются. Таким образом, сильному гидролизу будут подвергаться сильно поляризуемые катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  и др.) и сильно поляризуемые анионы ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.). И наоборот, слабо поляризуемые катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и слабо поляризуемые анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) не гидролизуются. В то же время можно отметить, что сильно поляризуемые катионы образуют слабые основания, а сильно поляризуемые анионы – слабые кислоты. Поэтому можно сформулировать закономерности гидролиза разбавленных растворов солей следующим образом: гидролизу подвергаются соли, образованные: а) сильным основанием и слабой кислотой, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б) слабым основанием и сильной кислотой, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; в) слабым основанием и слабой кислотой, например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, например,  $\text{NaCl}$ .

### 2. Типы гидролиза

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например,  $\text{NaCl}$ , гидролизу не подвергаются, так как их ионы не могут давать с ионами воды  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  слабых электролитов. Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты не протекает:

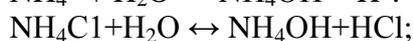
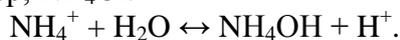


Уравнения гидролиза пишутся аналогично другим ионным уравнениям. Формулы малодиссоциирующих, малорастворимых, а также газообразных веществ пишутся в молекулярной форме, а формулы сильных электролитов – в виде составляющих их ионов. Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований записываются по ступеням.

## Типы гидролиза

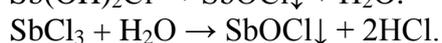
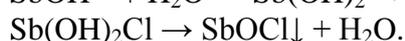
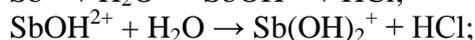
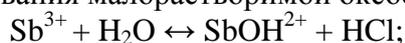


**1. Катионный гидролиз.** Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

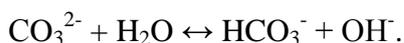


Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе становится больше концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , и раствор приобретает кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).

Обычно гидролиз соли, если он происходит по одному многозарядному иону – катиону или аниону – не идет дальше первой ступени, так как обычно степень гидролиза по второй ступени значительно меньше, чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения. Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй ступени вследствие образования малорастворимой оксосоли:

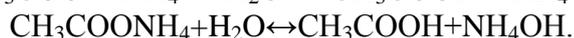
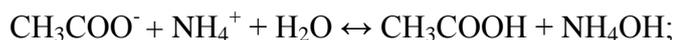


**2. Анионный гидролиз.** Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



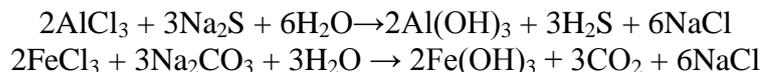
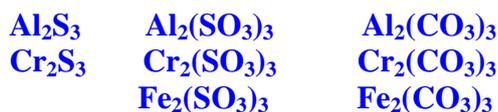
Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация ионов  $\text{OH}^-$  становится больше концентрации ионов  $\text{H}^+$ , и реакция этого раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

**3. Катионно-анионный гидролиз.** Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :

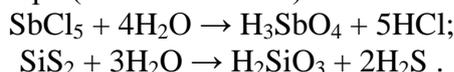


Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно проходит с образованием слабой кислоты и слабого основания;  $\text{pH}$  раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной ( $\text{pH} \approx 7$ ), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

**4. Необратимый гидролиз** идет до конца с образованием слабого электролита в виде осадка или газа. Соли в водном растворе не существуют.



**Особый случай гидролиза** – гидролиз галогенангидридов, тиоангидридов и других подобных ковалентных соединений, когда продуктом гидролиза электроположительного атома является гидроксид кислотного характера (то есть кислота):



В этих случаях гидролиз идет с образованием двух кислот, причем это происходит в молекулярном виде, так как ангидриды в водном растворе не диссоциируют на катион и анион. Во многих случаях необходимо предотвратить гидролиз. Эта задача решается как обычная задача смещения равновесия: необходимо добавлять в раствор сильную кислоту (при гидролизе по катиону) или щелочь (гидролиз по аниону).

### 3. Количественные характеристики гидролиза

Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью  $\alpha_r$  (доля гидролизованных единиц) и константой  $K_r$ . При этом  $K_r$  можно выразить через  $K_b$  и  $K_d$  слабой кислоты (Кд.к) или основания (Кд.осн). Например, для гидролиза аниона:  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HA} + \text{OH}^-$

$$K_r = \frac{K_b}{K_{d. \text{кис.}}}$$

для катиона:

$$K_r = \frac{K_b}{K_{d. \text{осн.}}}$$

для соли слабого основания и слабой кислоты:

$$K_r = \frac{K_b}{K_{d. \text{кис.}} \cdot K_{d. \text{осн.}}}$$

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда). Между  $K_r$  и  $\alpha_r$  существует такая же связь, как между  $K_d$  и  $\alpha_d$ :

$$\alpha_r \approx \sqrt{\frac{K_r}{C}}$$

С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается в соответствии с принципом Ле Шателье (рис. 14).

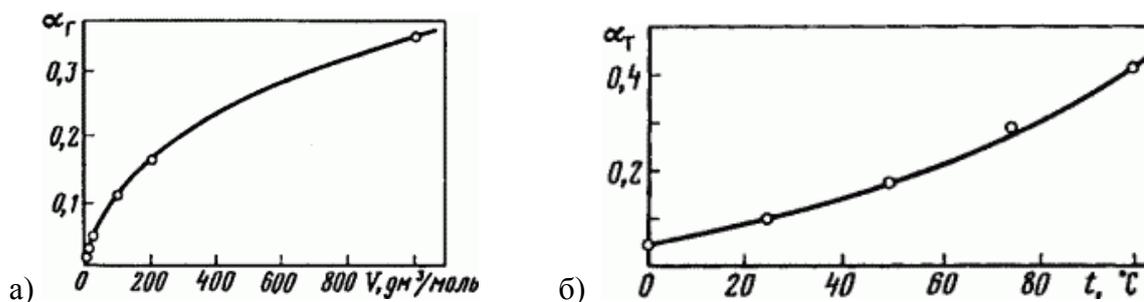


Рис. 14. Зависимость степени гидролиза карбоната натрия от разбавления при 20°C (а) и от температуры (б)

## Тема самостоятельной работы Тема. РАСТВОРЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

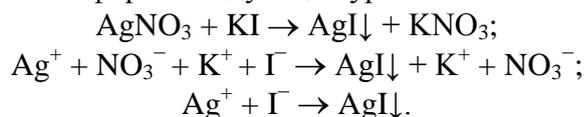
*Цель:* Получение студентами знаний о механизме процессов растворения, свойствах и способах выражения состава растворов, об особенностях растворов сильных и слабых электролитов, а также о гидролизе солей.

*Задачи:* Усвоить основные понятия и свойства растворов. Иметь представление об электрохимической диссоциации, силе электролита, ионном произведении воды и pH растворов. Понять процесс гидролиза разных типов солей.

### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

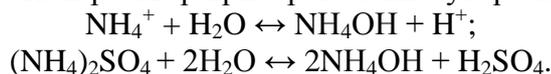
**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

**Задание 2.** Напишите в ионной форме следующие уравнения:

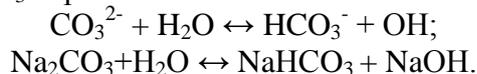


**Задание 3.** Написать уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионном виде: сульфата аммония, карбоната натрия, ацетата аммония.

Ответ. Соль сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  образована слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе становится больше концентрации ионов  $\text{OH}^-$  и раствор приобретает кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ):

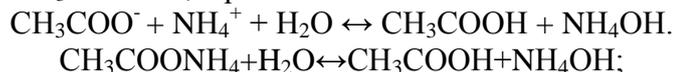


Соль карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  образована сильным основанием и слабой кислотой:



Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация ионов  $\text{OH}^-$  становится больше концентрации ионов  $\text{H}^+$ , и реакция этого раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ );

Соль ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  образована слабой кислотой и слабым основанием:



Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной ( $\text{pH} \approx 7$ ), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

**Задание 4.** Вычислить pH, если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-4}$  моль/л.

Ответ. Находим величину pH:  $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$ ;  $\text{pH} = -\lg(10^{-4})$ ;  $\text{pH} = 4$

**Задание 5.** Коэффициенты растворимости  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при 60 и 10 °C соответственно равны 90 г и 46 г на 100 г воды. Какую массу чистого нитрата свинца можно получить при охлаждении его насыщенного раствора от 60 до 10 °C, если на приготовление насыщенного раствора было затрачено 400 мл воды?

Ответ. Найдем массу соли, которая растворится при 60 °C в 400 мл воды.

$$m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 90 \cdot 400 / 100 = 360 \text{ г}$$

Найдем массу соли, которая останется при 10 °C в 400 мл воды.

$$m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 46 \cdot 400 / 100 = 184 \text{ г}$$

Найдем массу чистого нитрата свинца, которую можно получить при охлаждении его насыщенного раствора от 60 до 10 °C  $m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 360 - 184 = 176 \text{ г}$ . Ответ: 176 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

### Вариант 1

1. Истинные растворы. Растворение как физико-химический процесс. Понятия "растворитель" и "растворенное вещество". Тепловые эффекты при растворении.
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaI}_2 \rightarrow$
3. Написать уравнение гидролиза солей: карбоната натрия, хлорида магния, карбоната алюминия.
4. Найти концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , если  $\text{pOH} = 4$ .
5. Какую массу медного купороса и какой объём воды нужно взять, чтобы приготовить 200 г насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $s = 12,33$  г  $\text{CuSO}_4/100$  г воды)?

### Вариант 2

1. Электролиты и неэлектролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации. Механизм диссоциации.
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow$
3. Написать уравнение гидролиза солей: нитрата магния, сульфида калия, ацетата свинца (II).
4. Найти  $\text{pH}$  раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-5}$  моль/л.
5. Найдите массу  $\text{KClO}_3$  выделившегося из раствора массой 200 г с массовой долей соли 32 % при охлаждении его до  $0^\circ\text{C}$ , если коэффициент растворимости соли при  $0^\circ\text{C}$  равен 3,3 г.

### Вариант 3

1. Степень электролитической диссоциации электролитов. Факторы, определяющие величину степени диссоциации (природа растворителя и растворенного вещества, температура, концентрация раствора). Сильные и слабые электролиты.
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$
3. Написать уравнения гидролиза солей: нитрата аммония, силиката натрия, сульфида алюминия.
4. Найти  $\text{pH}$  раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-11}$  моль/л.
5. Найдите массу  $\text{H}_3\text{BO}_3$  выделившейся из раствора массой 400 г с массовой долей соли 23,26 % при охлаждении его до  $0^\circ\text{C}$ , если коэффициент растворимости кислоты при  $0^\circ\text{C}$  равен 4,87 г.

### Вариант 4

1. Реакции гидролиза солей. Типы гидролиза. Степень гидролиза.
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$
3. Написать уравнения гидролиза солей: нитрита аммония, сульфида натрия, ацетата магния.
4. Найти концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , если  $\text{pOH} = 2$ .
5. Какую массу медного купороса и какой объём воды нужно взять, чтобы приготовить 100 г насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $s = 12,33$  г  $\text{CuSO}_4/100$  г воды)?

### Вариант 5

1. Растворимость веществ. Влияние природы растворенного вещества и растворителя, температуры и давления на растворимость веществ. Растворы насыщенные, ненасыщенные, перенасыщенные.
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$
3. Написать уравнения гидролиза солей: сульфата меди (II), карбоната натрия, нитрата аммония.
4. Найти  $\text{pOH}$  раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-4}$  моль/л.
5. Какую массу медного купороса и какой объём воды нужно взять, чтобы приготовить 350 г насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $s = 12,33$  г  $\text{CuSO}_4/100$  г воды)?

**Тема самостоятельной работы**  
**Тема. СОСТАВ И КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

*Цель:* формирование знаний о механизме процессов растворения, коллигативных свойствах и способах выражения состава растворов; знать особенности растворов сильных и слабых электролитов; ионные уравнения и гидролиз солей.

*Задачи:* усвоить основные понятия и свойства растворов, а также уметь применять законы Рауля и Вант Гоффа при оценке коллигативных свойств растворов.

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ**

**Задание 1.** Дать ответы на предложенные теоретические вопросы, используя лекционный материал и учебные пособия.

**Задание 2.** Рассчитать все типы концентраций для 20%-ного раствора  $H_2SO_4$  с плотностью  $1,140 \text{ г/см}^3$ .

Ответ. Дано:  $\omega = 20\%$ ;  $\rho = 1,140 \text{ г/см}^3$ ;  $V = 1 \text{ л}$ ;

$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$ ;  $M(1/2 H_2SO_4) = 49 \text{ г/моль}$ .

Решение:

1. Найдём массу 20%-ного раствора:  $m = \rho \cdot V = 1,140 \cdot 1000 = 1140 \text{ г}$ .

2. Найдём массу и число моль кислоты:  $m(H_2SO_4) = m_{(p-ра)} \cdot \omega = 1140 \cdot 0,2 = 228 \text{ г}$ ;  
 $n = m/M = 228/98 = 2,33 \text{ моль}$ .

3. Найдём массу и число моль воды:  $m(H_2O) = 1140 - 228 = 912 \text{ г}$ ;  $n = 912/18 = 50,67 \text{ моль}$ .

4. Найдём молярную долю  $\chi$ :  $\chi(x) = n(x)/\sum n_i$ ;  $\chi(H_2SO_4) = 2,33/53 = 0,044$ .

5. Найдём молярную концентрацию:  $C(x) = n(x)/V_{(p-ра)}$ .  $C(H_2SO_4) = 2,33/1 \text{ л} = 2,33 \text{ моль/л}$ .

6. Найдём молярную концентрацию эквивалента:  $C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V_{(p-ра)}$ .  
 $C(1/2H_2SO_4) = 2 \cdot 2,33/1 \text{ л} = 4,66 \text{ моль/л}$ .

7. Найдём моляльность раствора:  $b(x) = n(x)/m_{(растворителя)}$ ;

$b(H_2SO_4) = 2,33 \cdot 1000/912 = 2,55 \text{ моль/1000 г растворителя}$ .

8. Найдём объём заданного раствора, необходимого для приготовления 500 мл 0,1М раствора.  $m(H_2SO_4) = C \cdot M \cdot V = 0,1 \cdot 98 \cdot 0,5 = 4,9 \text{ г } H_2SO_4$ .

$m_{(p-ра)} = 4,9/0,2 = 24,5 \text{ г}$ ;  $V_{(p-ра)} = m_{(p-ра)}/\rho_{(p-ра)} = 24,5/1,140 = 21,5 \text{ мл}$ .

**Задание 3.1.** Сколько граммов мочевины  $(NH_2)_2CO$  следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на  $0,26^\circ$ ? Эбуллиоскопическая константа воды –  $0,52^\circ$ .

Ответ. Растворы замерзают при более низкой температуре и закипают при более высокой, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через  $t_0$ , а раствора – через  $t_1$ , найдём относительное понижение температуры замерзания раствора:  $\Delta t_{зам} = t_0 - t_1$ . На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора пропорционально его молярной концентрации:  $\Delta t_{зам(кип)} = K(E) \cdot C_m$ .

Эбуллиоскопическая константа (E) растворителя – величина, показывающая, на сколько градусов выше, чем чистый растворитель закипает одномолярный раствор данного неэлектролита.

По закону Рауля  $\Delta t_{кип} = E \cdot m((NH_2)_2CO) \cdot 1000/m(H_2O)$ ;  $0,26 = 0,52 \cdot m((NH_2)_2CO) \cdot 1000/60 \cdot 250$ ;  
 $m((NH_2)_2CO) = 7,5 \text{ г}$ .

**Задание 3.2.** Осмотическое давление почвенного раствора мокрого солончака достигает  $15 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Рассчитать суммарное содержание компонентов в растворе при  $20^\circ\text{C}$  (без учета электролитической диссоциации).

Ответ. Осмотическое давление определяется следующей зависимостью (закон Вант-Гоффа):

$$P_{осм} = C_m \cdot R \cdot T,$$

где  $C_m$  – молярная концентрация;  $R$  – газовая постоянная ( $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ );  $T$  – температура,  $K$ ;  $P_{осм}$  – осмотическое давление,  $\text{кПа}$ .

Из этого уравнения находим концентрацию растворенных компонентов, обуславливающую заданное значение осмотического давления почвенного раствора:

$$C_M = \frac{P}{RT} = \frac{15 \cdot 10^5}{10^3 \cdot 8,31 \cdot (273 + 20)} = 0,61 \text{ моль/л.}$$

**Задание 3.3.** Определить температуру кипения и замерзания 10%-ного раствора глюкозы.

Ответ.  $M(C_6H_{12}O_6) = 180$  г/моль. В 10%-ном растворе на 10 г глюкозы приходится 90 г воды.  $K(H_2O) = 1,86^\circ$ ,  $E(H_2O) = 52^\circ$ . Используя эти данные, рассчитаем  $\Delta t_{\text{зам}}$  и  $\Delta t_{\text{кип}}$ .

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 1,15^\circ,$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 0,32^\circ.$$

### Вариант 1

1. Истинные растворы. Основные понятия: раствор, растворитель, растворенное вещество. Газообразные, жидкие и твердые растворы. Термодинамика процесса растворения.

2. В 300 мл  $H_2O$  растворено 200 г  $H_3PO_4$  ( $\rho = 1,25$  г/см<sup>3</sup>). Выразить состав образовавшегося раствора в процентах, молярных долях. Найти моляльную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалента.

3. Осмотическое давление раствора глицерина при 18°C равно  $3,039 \cdot 10^5$  Па. Каково будет осмотическое давление, если раствор разбавить в три раза, а температуру повысить до 37°C?

### Вариант 2

1. Жидкие растворы. Гидратная теория растворов. Растворимость, влияние на растворимость веществ различных факторов: природы растворимого вещества и растворителя, температуры.

2. Выразить состав 52%-ного раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,41$  г/см<sup>3</sup>) в молярных долях. Найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента.

3. В каком массовом соотношении необходимо смешать воду и этиленгликоль, чтобы полученный антифриз не замерзал до  $-30^\circ C$ ?

### Вариант 3

1. Энергетические процессы при растворении. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.

2. Выразить состав 96%-ного раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) в молярных долях. Найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента.

3. Определить температуру кипения раствора NaCl, содержащего в 2 л воды 280 г NaCl. Кажущаяся степень диссоциации NaCl равна 60%.

### Вариант 4

1. Изотонические, гипертонические, гипотонические растворы; тургор, плазмолиз, гемолиз.

2. Выразить состав 24%-ного раствора  $H_3PO_4$  ( $\rho = 1,14$  г/см<sup>3</sup>) в молярных долях. Найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этой кислоты 200 мл раствора  $c_{\text{эв}}$  0,5 моль/л и рассчитать его титр?

3. Раствор, содержащий 3 г карбамида в 25 мл  $H_2O$ , замерзает при температуре  $-3,72^\circ C$ . Рассчитать молярную массу карбамида.

### Вариант 5

1. Истинные растворы. Основные понятия: раствор, растворитель, растворенное вещество. Газообразные, жидкие и твердые растворы. Термодинамика процесса растворения.

2. Выразить состав 20%-ного раствора КОН ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>) в молярных долях. Найти моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента.

3. Рассчитать осмотическое давление раствора сахарозы при 0°C, если при 20°C осмотическое давление этого же раствора равно  $1,066 \cdot 10^5$  Па.

## Лабораторная работа “Состав растворов. Приготовление растворов”

Концентрацией раствора называют содержание растворенного вещества в единице объема или массы раствора.

Массовая доля вещества - отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m:\omega = m(x)/m$ .

Молярная концентрация ( $c$ ) показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л:  $c = n/V$ .

Моляльная концентрация ( $b$ ) показывает количество растворенного вещества в молях, приходящегося на 1000 г растворителя, и выражается в моль/кг.

Молярная концентрация эквивалента (нормальность)  $C_{\text{ЭКВ}}$  показывает количество эквивалентов растворенного вещества, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л:  $C_{\text{ЭКВ}} = n_{\text{ЭКВ}}/V$ .

Титр раствора  $T$  - масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в 1 мл раствора. Рассчитывается по формуле:  $T = C_{\text{ЭКВ}} * M_{\text{ЭКВ}} / 1000$ ; г/мл.

Вещества в растворах реагируют между собой согласно закону эквивалентов, который лежит в основе титриметрического метода анализа:  $C_{\text{ЭКВ1}} * V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} * V_2$ .

*Приборы и реактивы:* весы, ареометр, стеклянная посуда, соль: NaCl. Растворы: 10-15%-ная серная кислота, гидроксид натрия ( $C_{\text{ЭКВ}} = 0,1$  моль/л). Индикатор: метиловый оранжевый.

**Определение плотности раствора ареометром.** Ареометр - прибор для определения плотности. Плотность для растворов различной концентрации одного и того же вещества различна (табл.5). Для ряда веществ, например, кислот, щелочей, солей, есть специальные таблицы, пользуясь которыми можно по плотности определить массовую долю раствора. Измерение плотности жидкости с помощью ареометра основано на законе Архимеда. Глубина погружения зависит от соотношения плотностей ареометра и жидкости.

**Т а б л и ц а 5. Плотность раствора NaCl с различной массовой долей**

Массовая доля, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Массовая доля, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	1,006	14	1,101
2	1,013	15	1,109
3	1,020	16	1,116
4	1,027	17	1,124
5	1,034	18	1,132
6	1,041	19	1,140
7	1,049	20	1,148
8	1,056	21	1,156
9	1,063	22	1,164
10	1,071	23	1,172
11	1,078	24	1,180
12	1,086	25	1,189
13	1,093	26	1,197

Если в таблице плотностей нет величины, точно отвечающей отсчету по шкале ареометра, то массовую долю находят интерполяцией (определение промежуточной величины по двум ближайшим табличным данным). Например, плотность раствора хлорида натрия по ареометру равна 1,175 г/см<sup>3</sup>. В таблице приведены данные для растворов с плотностями 1,172 и 1,180, которым соответствуют массовые доли 23% и 24%. В узком интервале зависимость плотности от концентрации можно считать линейной. Тогда массовую долю определяют следующим образом:

1) разность величины плотностей и массовых долей по табличным данным:

$$\begin{array}{l} 1,180 - 24\% \\ \underline{1,172 - 23\%} \\ 0,008 - 1\% \end{array}$$

2) разность между плотностью, определенной по ареометру, и меньшей табличной величиной:  $1,175 - 1,172 = 0,003$ . Составим пропорцию:  $0,08 - 1\%$ ;

$$0,003 - X\%,$$

$$\text{где } X = 0,375\%.$$

3) сумма найденного числа и меньшей величины концентрации, взятой из таблицы:  $23 + 0,375 = 23,375\%$ . Полученное значение отвечает массовой доле исходного раствора хлорида натрия с плотностью  $1,175 \text{ г/см}^3$ .

**Опыт 1. Приготовление раствора с заданной массовой долей хлорида натрия (%)**. Получить у преподавателя задание. Рассчитать, сколько потребуется соли и воды для приготовления раствора заданной концентрации. Взвесить на лабораторных технохимических весах нужное количество соли и высыпать ее в коническую колбу на 250 мл. Отмерить цилиндром необходимое количество воды и влить в колбу с солью (воду необходимо приливать постепенно). Приготовленный раствор из колбы перелить в цилиндр и измерить ареометром его плотность. Рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента, а также титр приготовленного раствора. Результаты опыта свести в таблицу следующей формы:

Масса		Плотность раствора	Концентрации раствора		
соли	воды		c	C <sub>ЭКВ</sub>	Титр

**Опыт 2. Приготовление 0,1М и C<sub>ЭКВ</sub> = 0,1моль/л растворов серной кислоты.** Налить имеющуюся в лаборатории серную кислоту (10-15%-ной концентрации) в стеклянный цилиндр и определить плотность ее ареометром. Какому содержанию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(в%) соответствует найденная плотность? Рассчитать, какой объем этой кислоты нужно взять для приготовления 100 мл раствора серной кислоты заданной концентрации (0,1М или C<sub>ЭКВ</sub> = 0,1моль/л по указанию преподавателя). Отмерить этот объем мензуркой вместимостью 10-15 мл. В мерную колбу вместимостью 100 мл примерно на 1/4 ее объема налить дистиллированную воду. Перемешивая жидкость круговым движением колбы, понемногу через воронку перелить в нее всю кислоту из мензурки. Ополоснуть воронку водой, вынуть ее и дождаться охлаждения колбы до комнатной температуры. Затем, добавляя воду, довести уровень жидкости в колбе до метки по нижнему мениску. Последние порции воды добавлять по каплям пипеткой. Плотно закрыть колбу пробкой, перемешать несколько раз полученный раствор, перевертывая колбу дном вверх.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. В одном литре раствора содержится 10,6г карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Рассчитать молярную концентрацию раствора.
2. Для приготовления раствора израсходовано 5,6 г гидроксида калия и 500г воды. Вычислить молярную концентрацию и массовую долю растворенного вещества.
3. Сколько мл 2 М раствора NaCl необходимо для приготовления 500 мл раствора плотностью  $1,02 \text{ г/см}^3$ , в котором массовая доля NaCl равна 3%?
4. Плотность 35%-ного раствора серной кислоты  $1,26 \text{ г/см}^3$ . Найти молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента, а также титр этого раствора.
5. Если смешать 20г 5%-ного и 10 г 3%-ного растворов одного и того же вещества, то какой станет массовая доля этого вещества в полученном растворе?

## Лабораторная работа “Гидролиз солей”

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с ионами воды, сопровождающееся изменением pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты.

**Приборы и реактивы:** . Ионномер ЭВ-74; индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус, универсальная индикаторная бумага; микрошпатель; растворы: соляной кислоты (0,1н.), гидроксида натрия (0,1н.), хлорида аммония (0,1М), сульфата аммония (0,1М), ацетата натрия (0,1М), карбоната натрия (0,1М), ацетата аммония (0,1М), хлорида калия (0,1М), гидрофосфата натрия (0,1М), дигидрофосфата натрия (0,1М), хлорида сурьмы; ацетат натрия.

**Опыт 1. Гидролиз солей.** Прежде чем приступить к выполнению опыта, необходимо проверить правильность показаний иономера ЭВ-74 и при необходимости настроить прибор по специальным буферным растворам. С помощью иономера ЭВ-74 измерить pH 0,1М растворов солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Сделать вывод о реакции среды в растворе каждой соли. Результаты снести в таблицу следующей формы:

№ опыта	Формула соли	pH	Реакция среды
1	$\text{NH}_4\text{Cl}$		
2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		
3	$\text{CH}_3\text{COONa}$		
4	$\text{Na}_2\text{CO}_3$		
5	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$		
6	$\text{KCl}$		
7	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$		
8	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$		

Сделать вывод, какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу. Написать ионные и молекулярные уравнения реакции их гидролиза. Объяснить, почему растворы солей  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  имеют разные значения pH.

**Опыт 2. Влияние температуры на степень гидролиза.** Налить в пробирку до половины объема дистиллированной воды и внести в нее 2-3 микрошпателя ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . После растворения кристаллов соли добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Раствор окрашивается в очень слабый розовый цвет или может быть бесцветным. Написать ионное уравнение гидролиза этой соли. Какую величину pH имеет раствор соли? Перелейте половину объема раствора в другую пробирку и нагрейте ее в пламени горелки. Как изменится интенсивность окраски раствора при нагревании? Интенсивность окраски фенолфталеина изменилась в связи с увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$  при нагревании раствора. В каком направлении смещается равновесие гидролиза при повышении температуры? Охладить пробирку в холодной воде под водопроводным краном. Что наблюдается? В каком направлении смещается равновесие гидролиза при охлаждении раствора? Сделать общий вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Объяснить причину влияния температуры на степень гидролиза солей.

**Опыт 3. Влияние разбавления на степень гидролиза.** Опыт проводится в пробирке. К раствору хлористой сурьмы по каплям прибавляйте воду. Что наблюдается? Напишите ионные и молекулярные уравнения гидролиза соли  $\text{SbCl}_3$ , считая, что вначале образуется основная соль  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , которая отщепляет воду и превращается в оксохлорид сурьмы  $\text{SbOCl}$ . Как влияет разбавление на степень гидролиза?

**Опыт 4. Необратимый гидролиз.** Опыт проводится в пробирке. К раствору сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  прибавьте раствор карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Что наблюдается? Докажите, что образовавшийся осадок обладает амфотерными свойствами. Составьте суммарное, молекулярное и ионное уравнение взаимодействия солей  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## ЛЕКЦИЯ № 11. “Химия воды”

План:

1. Вода в природе. Состав природных вод.
2. Физические свойства воды.
3. Строение молекулы воды.
4. Химические свойства воды.
5. Жесткость воды и методы ее устранения.

Вода, или оксид водорода  $\text{H}_2\text{O}$  – важнейший из природных оксидов. Это самое распространенное на земном шаре вещество; вода покрывает около  $3/4$  земной поверхности, а ее общая масса составляет примерно  $1,4-10^{18}$  т.

подавляющая часть воды сосредоточена в морях и океанах и содержит много солей; это делает воду непригодной для питья, орошения и многих технических целей. На долю пресной воды приходится около 2,6 % от ее общих запасов; в основном эта вода в виде льда сосредоточена на Северном и Южном полюсах и пока малодоступна для человека. Доля же доступной пресной воды составляет всего приблизительно 0,014 % от общих запасов воды.

Вода входит в состав всех живых и растительных организмов. Во всяком организме вода представляет собой среду, в которой протекают химические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организма, кроме того, она участвует в ряде биохимических реакций.

Существующие 3 изотопа водорода (протий, дейтерий, тритий) и 3 стабильных изотопа кислорода ( $^{16}_8\text{O}$ ,  $^{17}_8\text{O}$ ,  $^{18}_8\text{O}$ ) могут образовывать 18 изотопических разновидностей воды.

Природная вода не бывает совершенно чистой. Количество примесей в пресных водах обычно лежит в пределах от 0,01 до 0,1 % (масс.). Морская вода содержит 3,5 % (масс.) растворенных веществ, главную массу которых составляет хлорид натрия (поваренная соль).

В природе идет непрерывный круговорот воды. Вода, испаряясь, поступает в атмосферу, а затем выпадает в виде осадков над океаном (65-75%) и суши (35-25 %). Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой. Она реагирует с атмосферой, почвой, растительностью, минералами и различными породами. При этом вода растворяет органические и неорганические соединения. Состав природных вод определяется характером этого взаимодействия.

В зависимости от размера частиц все примеси природных вод подразделяют на три группы:

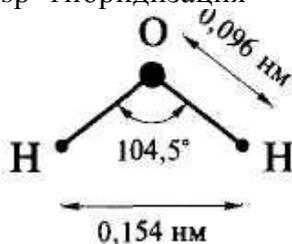
1. Истинно растворенные;
2. Коллоидные;
3. Взвешенные.

По химическому составу примеси подразделяются на органические и неорганические. Органические имеют очень сложный состав и находятся в коллоидном или истинном растворенном состоянии. Неорганические находятся в основном в виде ионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . В воде растворены азот, кислород, углекислый и другие газы.

Состав природных вод характеризуют некоторыми технологическими показателями, в том числе жесткостью, реакцией среды, щелочностью, солесодержанием, окисляемостью. При обычных условиях вода – жидкость без вкуса и запаха; в тонком слое она бесцветна, однако при толщине более 2 м она приобретает голубоватый оттенок.

Необычные свойства воды обусловлены тремя причинами: полярным характером молекул, наличием неподеленных пар электронов у атомов кислорода и образованием водородных связей.

Строение молекулы воды установлено с очень большой точностью: молекула воды имеет угловое строение в виде равнобедренного треугольника ( $\angle \text{НОН} = 104,5^\circ$ ) с длиной связи  $\text{H}-\text{O}$ , равной 0,096 нм (рис.).  $109^\circ \text{sp}^3$  гибридизация



Энергия связи Н—О в молекуле воды составляет 463 кДж/моль.

Электроны связи Н—О смещены к более электроотрицательному атому кислорода, поэтому атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды, равные в долях заряда электрона +0,33. Соответственно на атоме кислорода сосредоточен эффективный отрицательный заряд, значение которого составляет -0,66.

По этой причине, а также вследствие нелинейности строения (о таких трехатомных молекулах говорят, что они имеют угловое строение) молекула воды полярна. Полярный характер молекулы воды часто представляют упрощенно, изображая ее молекулу в виде эллипса с двумя зарядовыми полюсами. Высокая полярность молекулы обуславливает уникальную способность воды служить хорошим растворителем для веществ с ионным (соли, щелочи) или ковалентным сильнополярным (некоторые кислоты) характером связи.

Одновременное сочетание высоких значений диэлектрической проницаемости вещества воды и дипольного момента (т.е. большой полярности) молекулы воды приводит к тому, что в водных растворах ионные и полярные вещества распадаются на свободные ионы (диссоциируют).

Наличие неподеленных пар электронов у кислорода и смещение обобществленных электронных пар от атомов водорода к атому кислорода обуславливают образование водородных связей между кислородом и водородом.

Ряд физических свойств воды и их зависимость от внешних факторов аномальны. Вода единственное вещество, которое в природе существует в 3-х агрегатных состояниях: лед, вода, пар (рис. 15).

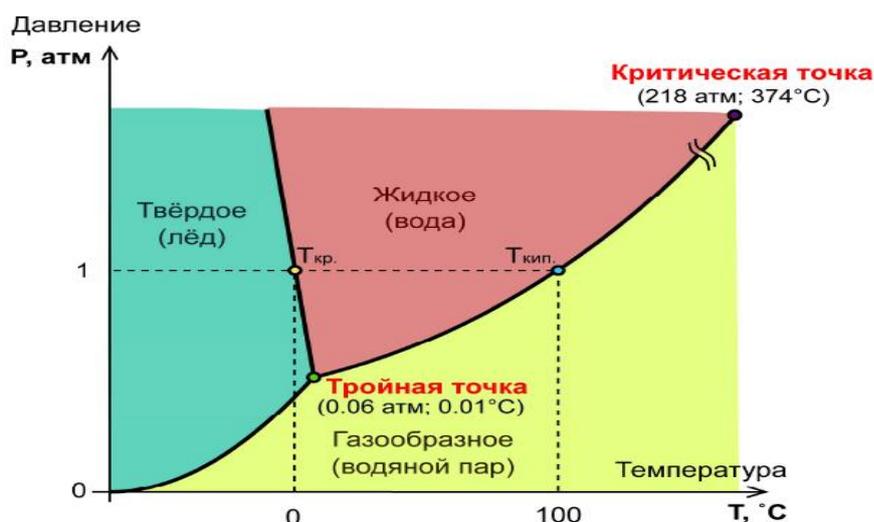


Рис. 15. Фазовая диаграмма воды

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) представляет собой графическое изображение зависимости между температурой и давлением, характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе.

В тройной точке в равновесии находятся все три фазы жидкость, лед и пар.

В критической точке различие между жидким и парообразным состоянием исчезает.

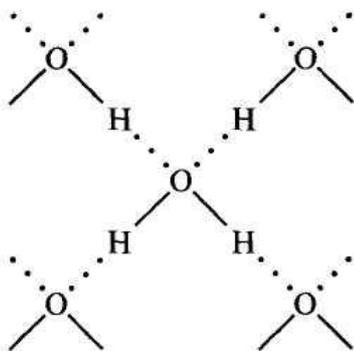
Свойства воды существенно отличаются от свойств водородных соединений элементов VI группы ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ). Вода при обычных условиях находится в жидком состоянии, в то время как указанные соединения – газы. Температура плавления воды  $0^\circ\text{C}$ , кипения –  $100^\circ\text{C}$  (слишком высокая для вещества с такой сравнительно малой молярной массой). Температуры кристаллизации и испарения воды значительно выше температур кристаллизации и испарения водородных соединений элементов VI группы.

Максимальную плотность вода имеет при  $4^\circ\text{C}$  –  $1\text{ г/см}^3$ , у льда ( $-2^\circ\text{C}$ ) –  $0,92\text{ г/см}^3$ , в отличие от других соединений плотность воды при кристаллизации не растет, а уменьшается. (как правило, вещество в твердом состоянии имеет большую плотность, чем в жидком).

Из всех жидкостей более высокое поверхностное натяжение имеет только ртуть. У воды поверхностное натяжение  $0,073\text{Н/м}$ . Оно проявляется в том, что вода постоянно стремится стянуть, сократить свою поверхность, хотя она всегда принимает форму емкости, в которой находится в данный момент.

Вода обладает аномально высокой теплоемкостью –  $4,18\text{ Дж/г}\cdot\text{К}$ . Поэтому в ночное время, а также при переходе от лета к зиме вода остывает медленно, а днем или при переходе от зимы к лету так же медленно нагревается, являясь, таким образом, регулятором температуры на земном шаре.

Специфика молекулы воды состоит в том, что каждая данная молекула  $\text{H}_2\text{O}$  может участвовать в образовании четырех водородных связей. Две такие связи формируются с участием неподеленных пар электронов атома кислорода, а еще две – за счет положительно поляризованных атомов водорода. Длина водородной связи  $\text{—H} \dots \text{O—}$  в молекуле воды равна  $0,177\text{ нм}$ , а ее энергия составляет примерно  $21\text{ кДж/моль}$ . Следовательно, водородная связь  $\text{—H} \dots \text{O—}$  длиннее и менее прочная, чем ковалентная  $\sigma$ -связь  $\text{H—O}$  в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ .



Вода имеет большую теплоемкость а также аномально высокие температуры кипения и плавления. Указанные физические аномалии воды объясняются водородными связями между ее молекулами: при нагревании воды энергия затрачивается не только на повышение температуры (т.е. кинетической энергии молекул), но и на разрыв водородных связей (энергия разрыва водородной связи в воде составляет  $25\text{ кДж/моль}$ ), разрушение ассоциатов до более простых структур. Этим объясняется высокая теплоемкость воды.

В кристаллах льда молекула воды образует четыре водородные связи с соседними молекулами воды, что обуславливает возникновение тетраэдрической кристаллической структуры льда. Расположение молекул в таком кристалле отличается от плотной упаковки молекул, в решетке много свободных мест, поэтому лед имеет относительно невысокую плотность. При высоких давлениях (выше  $200\text{ МПа}$ ) обеспечивается более плотная укладка молекул воды и возникает еще несколько кристаллических модификаций льда. При плавлении происходит частичное разрушение структуры льда и сближение молекул, поэтому плотность воды возрастает. В то же время повышение температуры усиливает движение молекул, которое снижает плотность вещества. При температуре выше  $4\text{ }^\circ\text{C}$  последний эффект начинает превалировать, и плотность воды понижается.

В жидкой воде молекулы ассоциированы, т.е. объединены в более крупные частицы, причем устанавливается равновесие между молекулами воды, связанными в ассоциаты, и свободными молекулами воды. Наличие ассоциатов повышает температуру кристаллизации и испарения воды и диэлектрическую проницаемость. При увеличении температуры растет доля свободных молекул. При испарении воды ассоциаты разрушаются и водяной пар при невысоких давлениях состоит из свободных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако при повышении давления молекулы воды сближаются и образуют водородные связи, происходит ассоциация молекул. По мере повышения давления пар приближается по своему строению к жидкому состоянию. Это вызывает увеличение растворимости в паре соединений с ионными связями.

В химическом отношении вода относится к числу весьма реакционноспособных веществ – она реагирует со многими простыми и сложными веществами.

С точки зрения кислотно-основных свойств, вода является очень слабым амфотерным электролитом. При комнатной температуре только одна из примерно  $10^8$  молекул воды распадается на ионы:



Поскольку концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны по  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, ионное произведение для воды при 25 °С составляет  $10^{-14}$ :



Не проявляя отчетливо выраженных кислотных или основных свойств, вода обладает уникальной способностью вызывать распад вещества на ионы.

Вода не обладает выраженными окислительно-восстановительными свойствами, поскольку в ее молекуле атомы водорода и кислорода находятся в наиболее типичных степенях окисления, равных соответственно +1 и -2. Поэтому окислительные свойства вода проявляет только в реакциях с сильными восстановителями (металлами, гидридами металлов, некоторыми неметаллами), а восстановительные – при взаимодействии с сильными окислителями (хлором, фтором).

Жесткостью воды называют свойство воды, обусловленное наличием в ней растворимых солей кальция и магния.

Марганец, стронций и железо оказывают на жесткость незначительное влияние и им пренебрегают.

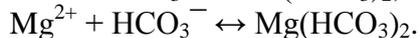
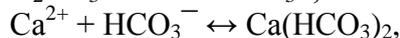
Общую жесткость воды можно рассчитать как:

$$J_{\text{общ}} = J_{\text{к}} + J_{\text{нк}},$$

где  $J_{\text{к}}$  – карбонатная жесткость,  $J_{\text{нк}}$  – некарбонатная жесткость.

Единицы измерения жесткости миллимоль эквивалент на 1 л.

Карбонатная жесткость (временная жесткость) характеризуется присутствием в воде растворимых гидрокарбонатов кальция и магния.



При длительном кипячении воды с карбонатной жесткостью появляется осадок ( $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ ) вследствие разложения солей:



Некарбонатная жесткость (постоянная жесткость) обусловлена присутствием в воде солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния, которые при кипячении не удаляются.

Методы устранения жесткости воды:

Термоумягчение.

Реагентное умягчение.

Катионирование.

Обратный осмос.

Электродиализ.

Дистилляция.

### МОДУЛЬ №3.

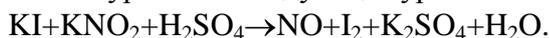
## “Коллоидно-дисперсные системы. ОВР Электрохимические процессы”

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Окислительно-восстановительные процессы. Окислители и восстановители.
2. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.
3. Электродные потенциалы. Механизм возникновения. Стандартный водородный электрод. Измерение электродных потенциалов. Ряд напряжений и следствие из него. Уравнение Нернста.
4. Гальванические элементы, аккумуляторы. Топливные элементы.
5. Сущность электролиза. Последовательность разрядки ионов. Анодное окисление и катодное восстановление.
6. Вторичные процессы при электролизе. Явление перенапряжения.
7. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Применение электролиза для проведения процессов окисления и восстановления.
8. Законы Фарадея. Выход по току. Электролитическое получение и рафинирование металлов. Электролиз расплавов. Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий.
9. Коррозия металлов. Основные виды коррозии. Классификация коррозионных процессов.
10. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия. Коррозия оцинкованного и луженого железа.
11. Методы защиты металлов от коррозии: легирование, электрохимическая защита, защитные покрытия. Ингибиторы коррозии.
12. Гетерогенные системы. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидные системы. Методы получения коллоидов.
13. Агрегативная и кинетическая устойчивость гетерогенных дисперсных систем. Структура и электрический заряд коллоидных частиц.
14. Свойства лиофобных и лиофильных коллоидных систем. Явление коагуляции и седиментации. Образование и свойства гелей.
15. Растворы высокомолекулярных веществ.

### Типовая контрольная работа

1. Методом электронного баланса уравнивать следующее уравнение:



Определить окислитель и восстановитель.

2. Рассчитайте ЭДС гальванической цепи, состоящей из свинцового электрода, погруженного в раствор 0,4М PbSO<sub>4</sub>, и цинкового электрода, погруженного в раствор 0,02 М ZnSO<sub>4</sub>. Составить схему цепи.
3. Составить схемы электролиза расплава KI и раствора CuSO<sub>4</sub>.
4. Какие процессы протекают при нарушении покрытия оцинкованного железа и железа, покрытого никелем? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов, протекающих при коррозии в кислой среде.
5. Написать формулу мицеллы гидрозоль хлорида серебра, полученного при слиянии 1 л 0,1 н. раствора хлорида калия и 1 л 0,2 н. раствора нитрата серебра. Определить направление движения гранулы при электрофорезе. Назвать все слои мицеллы.

## ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ № 3

### ЛЕКЦИЯ № 12. “Коллоидные растворы”

План:

1. Признаки объектов коллоидной химии и количественные характеристики дисперсных систем
2. Классификация дисперсных систем
3. Методы получения дисперсных систем
4. Строение коллоидных частиц (мицелл)
5. Свойства коллоидных растворов
6. Устойчивость коллоидных растворов
7. Коагуляция неорганических гидрозолей

#### 1. Признаки объектов коллоидной химии и количественные характеристики дисперсных систем

Дисциплина, к изучению которой мы приступаем, до настоящего времени не получила общепринятого наименования, но при этом имеет точную дату своего возникновения – 1861г.

Исторически первым было название - «коллоидная химия». Это было связано с тем, что в 1861г. английский химик Томас Грэм (1805-1869), один из основателей и первый президент Лондонского химического общества опубликовал работу, в которой сделал попытку классификации веществ по способности их растворов кристаллизоваться и диффундировать через полупроницаемые мембраны. Все вещества были им разделены на два класса: кристаллоиды (быстро диффундируют и способны к кристаллизации) и коллоиды (не диффундируют и не кристаллизуются). Согласно представлениям Грэма коллоиды, в отличие от кристаллоидов, не дают истинных растворов, имеют повышенную вязкость и неустойчивы во времени. К ним он отнес такие природные вещества как оксиды алюминия, железа, цинка, белки, танин, декстрины, крахмал, агар-агар, казеин и т.д. Большинство из приведенных веществ по своему физическому состоянию напоминают, либо используются для приготовления клеев, а клей по-гречески “colla”. Однако, уже в 1869 г. профессор Киевского университета Борщов сформулировал представления о коллоидах не как об особом классе веществ, а как о **состоянии**, присущем многим веществам, в том числе и кристаллоидам. Впоследствии это положение было подтверждено многими работами и показано, что даже такие кристаллические вещества как поваренная соль и металлы могут быть переведены в коллоидное состояние. Таким образом, термин “коллоид” означает **особое состояние вещества**, в котором могут находиться практически все известные тела. Это состояние характеризуется высокой степенью раздробленности (дисперсности) вещества, развитой удельной поверхностью с присущими ей многочисленными поверхностными явлениями. В связи с этим более современным наименованием дисциплины является «Коллоидная химия». Этой дисциплиной заканчивается изучение общехимических курсов и начинается изучение прикладных, т.к. изучаемые в ней законы и принципы сопровождают биохимические процессы.

Поверхностные явления, как правило, происходят самопроизвольно, значит, присущи всем телам, имеющим реальные поверхности. Далее объектами изучения являются системы, в которых хотя бы один компонент находится в дисперсном, т.е. в раздробленном состоянии.

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем.

Представления «коллоидной химии» используются в:

Материаловедении – «нанохимия», порошковая металлургия, механохимия и т. д.

Строительные материалы – бетоны, пенопласты, краски

Экологии – аэрозоли, очистка вод, пыль

Медицина – биологические процессы, механизмы влияния на организм

Метеорология – облака, туманы

Почвоведение – капиллярные эффекты

Косметология, фармацевтика – изготовление средств и лекарств

Пищевая промышленность – изготовление шоколада, майонеза, сладостей, маргарина

Текстильная и бумажная промышленность – качество окрашивания, печатания

Ежегодно изготавливаются миллионы тонн веществ в коллоидном состоянии.

Выделившись из физической химии коллоидная химия во многом вобрала ее терминологию:

Вещество, распределенное в виде отдельных частиц (твердых частиц, капель жидкости, пузырьков газа и т. д.), называется **дисперсной фазой**. **Фаза** – совокупность частей системы тождественных по составу и термодинамическим свойствам.

Вещество, в котором распределена дисперсная фаза – **дисперсионной средой**. Дисперсная фаза нерастворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела. Дисперсные системы различаются степенью дробления дисперсной фазы.

Система, в которой одно вещество раздроблено и распределено в массе другого вещества, называется **дисперсной системой**.

Система, состоящая из двух и более фаз, называется **гетерогенной**. Дисперсные системы всегда **гетерогенные** (гетерофазные).

Граница фаз называется **межфазной поверхностью раздела**.

Вещество, находящееся в дисперсном состоянии, называется дисперсной фазой.

Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется **дисперсионной средой**.

Дисперсная система минимум двухфазна (фаза + среда). Отсюда объектом изучения коллоидной химии присущи два основных признака: **гетерогенность** (качественный признак) и **дисперсность** (количественный признак). Сюда можно отнести: сыпучие и пористые тела, полимеры, строительные материалы, почвы, сплавы, волокна, биологические ткани (человек – ходячий коллоид), продукты питания, лекарства, косметика, облака, туманы и т.д.

### **Количественные характеристики дисперсных систем**

Степень измельчения (дробления) вещества называется степенью дисперсности.

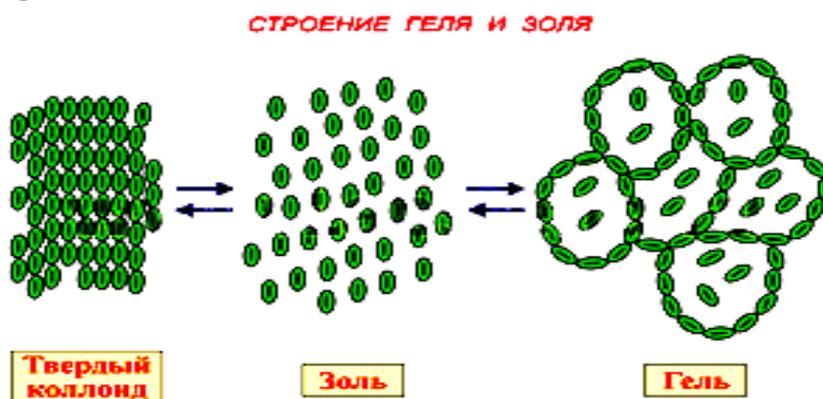
Для характеристики дисперсных систем используют три основных величины:

1. Поперечный размер частиц ( $\varnothing$ , ребро куба) –  $d$ ;  $[d]=\text{см}, \text{м}$

2. Дисперсность ( $D$ ) – величина, обратная поперечному размеру частиц:  $D=1/d$ ;  $[D]=\text{см}^{-1}, \text{м}^{-1}$

Физический смысл – число частиц, расположенных на длине 1 см или  $1\text{м}^3$ . **Физический смысл** ( $S_{\text{уд}}$ ) – это межфазная поверхность ( $S_{1,2}$ ), приходящаяся на единицу объема ( $V$ ) или единицу массы ( $m$ )

В зависимости от размера частиц системы могут быть моно- и полидисперсные. Реальные системы - полидисперсные.



## **2. Классификация дисперсных систем**

### **1. По степени дисперсности**

- Грубодисперсные  $d \geq 10^{-5}\text{м}$  (10 мкм) – пыли, пески.
- Микрогетерогенные  $10^{-5} - 10^{-7}\text{м}$  – эмульсии, суспензии, пены.
- Коллоидно-дисперсные в жидкой среде (золи)  $10^{-7} - 10^{-9}$  (истинно коллоидные) – гидрозоли, органозоли, аэрозоли
- Молекулярно или ионодисперсные (истинные растворы)  $< 10^{-9}\text{м}$

Частицы золь невидимы в оптический микроскоп, водные системы прозрачны, фильтруются через обычные фильтры.

Самую большую  $S_{уд}$  имеют коллоидные растворы, в истинных растворах межфазные поверхности отсутствуют. Коллоидные системы реальные как правило полидисперсны.

## 2. По степени взаимодействия между частицами дисперсной фазы

Свободнодисперсные – частицы не связаны, это системы, обладающие текучестью, как обычные жидкости и растворы (коллоидные растворы, взвеси, суспензии)

Связнодисперсные – это структурированные системы, имеющие пространственную сетку, каркас и приобретающие свойства полутвердых тел (гели, пористые тела, аморфные осадки)

- при  $d_{пор} < 2\text{нм}$  – микропористые
- 2 – 200нм – переходные
- > 200нм – макропористые

## 3. По взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой (для жидкой среды)

Системы с интенсивным взаимодействием фазы и среды с образованием, например в жидкостях, на поверхности дисперсной фазы сольватных слоев называются лиофильными (гидрофильными). При слабом взаимодействии дисперсной фазы и дисперсионной среды системы называются лиофобными (гидрофобными).

## 4. По топографическому признаку (учитывается различие в форме частиц)

- ✓ Корпускулярные (частицы малы во всех измерениях)
- ✓ Фибриллярные (волокнистые – частицы малы по двум измерениям)
- ✓ Ламинарные (пленочные – малой является только толщина)

Если минимальные размеры частиц в этих системах близки, то и удельные поверхности их близки

## 5. По агрегатному состоянию

И дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях (табл. 6). Комбинируя попарно эти агрегатные состояния можно получить 9 различных состояний.

Таблица 6. Агрегатные состояния дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условные обозначения	Примеры
газ	1.газ	$г_1/г_2$	смеси некоторых газов при высоких давлениях
	2.жидкость	ж/г	туманы, облака, аэрозоли
	3.твердое	т/г	дымы, пыль, аэрозоли
жидкость	1.газ	г/ж	пены (пивная, противопожарная, пастила)
	2.жидкость	ж <sub>1</sub> /ж <sub>2</sub>	эмульсии (молоко, нефть, кремы, латекс, майонез)
	3.твердое	т/ж	суспензии, взвеси, пасты, илы, шоколад, какао
твердое	1.газ	г/т	гели, пемза, древесный уголь, пенопласт, пенобетон, силикагель
	2.жидкость	ж/т	почвы, грунты, жемчуг
	3.твердое	$т_1/т_2$	металлические сплавы, бетоны, минералы, рубиновые стекла, аметисты, эмали, композиционные материалы

Отдельно, вне классификации стоят растворы высокомолекулярных соединений. Имея большие размеры молекул, они являются объектами изучения коллоидной химии. Занимая положение между истинными растворами и коллоидными, они не являются гетерогенными системами (нет одного признака). В то же время изучение свойств высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес в биологии и медицине, т.к. к ним относят растворы белков, полисахаридов, нуклеотидов.

## 3. Методы получения дисперсных систем

Всякое вещество можно получить в дисперсной системе, если создать для этого необходимые условия. Т.к. коллоиды это не особый класс веществ, а состояние, присущее всем веществам, рассмотрим методы обеспечивающее достижение этого состояния. Все методы разделяются на 2 группы. Получить вещество в коллоидном состоянии можно двумя противоположными способами: диспергированием (раздроблением) макрочастиц или конденсацией атомов или

молекул. Чтобы получившиеся коллоидные частицы не слипались, необходим стабилизатор в виде ионов, молекул неорганических веществ, поверхностно – активных органических соединений или высокомолекулярных соединений. Последние, адсорбируясь, на поверхности коллоидных частиц, снижают их свободную поверхностную энергию и делают частицу устойчивой.

**Дисперсионные** (вещества тонко измельчаются – диспергируют в состав дисперсионной среды)

1. **Механическое дробление** (все природные коллоидные системы). Шаровые мельницы дают  $d$  от 2-3 до 50-70 мкм. Коллоидные мельницы – за счет высоких скоростей вращения ротора в пространстве между ротором и корпусом за счет трения достигается измельчение вещества до  $d < 1$  мкм.

2. **Ультразвуковое дробление** – за счет захлопывания возникающих в жидкости полостей, возникают ударные микроволны (кавитация). Частота колебания до 800 тыс./сек.

3. **Электрическое дробление** (в вольтовой дуге или высокочастотным разрядом) (Сведберг)

4. **Химическое дробление** – пептизация  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{NaOH}$

**Для диспергирования** можно применять механическое дробление или ультразвуковые колебания. Так, твёрдые и жидкие тела измельчают на коллоидных мельницах, действующих по принципу удара, трения или вибрации.

Если распылять металлы в электрической дуге од водой или в органических жидкостях, то вначале металл испаряется до атомов, а затем происходит конденсация атомов до коллоидных частиц. Такой метод их получения называется дисперсионно – конденсационным.

**При конденсационных методах** создаются условия для соединения атомов, молекул или ионов в коллоидные частицы. Этого можно достичь охлаждением паров, пересыщением растворов или химическими реакциями получения нерастворимых веществ. Примерами конденсации могут служить: образование водного тумана в воздухе или получение золя хлорида натрия при прибавлении спиртового раствора хлористого натрия к эфиру, в котором хлорид натрия не растворяется.

**Конденсационные** (коллоидное состояние возникает в результате объединения молекул или ионов вещества)

**Конденсационные**

**А. Физические**

1. Конденсация пара в газовой среде (туман).

2. Конденсация пара в жидкости (ртуть в холодной воде), золи металлов в электрической дуге

3. Конденсация частиц при замене растворителя (канифоль – замена спирта на воду)

4. Совместная конденсация веществ не растворимых друг в друге (золи металлов Al, Na, K в органических растворителях) – испарение и совместная конденсация в вакууме.

**Б. Химические** (называются по типу химической реакции)

1. Восстановление  $2\text{HAuCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au} + 8\text{HCl} + 3\text{O}_2$  (метод Зигмунди)

↳ золь

золи Ag, Pt, Hg, Bi, Cu

2. Гидролиз  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$  (золь гидроксида железа)

$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$  очистка воды коагуляцией

3. Окисление-восстановление  $3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (золь серы)

4. Реакция обмена  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH}$  (золь кремниевой кислоты)

$\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$  (золь йодида серебра)

Для получения высокодисперсных систем в жидких средах пользуются также методом пептизации. Это один из дисперсионных методов. При пептизации свежееобразованный осадок слипшихся коллоидных частиц под действием стабилизатора снова переходит в коллоидный раствор. Если взять, например, свежееосаждённый и быстро промытый осадок гидроксида железа, прибавить к нему раствор хлорного железа или соляной кислоты, то при перемещении осадок перейдет в раствор, т. е. образуется золь.

Для повышения степени дисперсности системы:

1. Смешивают очень разбавленные растворы  $C < 10^{-4}$  моль/л

2. Введение специальных веществ (стабилизаторов), которые уменьшают слипание, создавая защитную прослойку (мыло, желатин)

#### 4. Строение коллоидных частиц (мицелл)

Коллоидные системы представляют собой вид дисперсных систем с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм. Диспергирование (дробление) растворенного вещества в истинных растворах происходит до молекул и ионов. В коллоидных системах частицы дисперсной фазы представляют собой относительно крупные агрегаты, состоящие из сотен и тысяч молекул, ионов и атомов.

Жидкие коллоидно-дисперсные системы называются коллоидными растворами или золями. От истинных растворов коллоидные растворы отличаются рядом специфических свойств: они относительно неустойчивые, частицы дисперсной фазы не проходят через мембрану, обладают малой скоростью диффузии, способны рассеивать свет.

Частица дисперсной фазы в коллоидном растворе называется мицеллой. Мицелла в целом электронейтральна. В центре мицеллы находится ядро. Ядро мицеллы представляет собой совокупность кристаллически или аморфно упакованных молекул труднорастворимого соединения. Ядро коллоидной частицы прочно адсорбирует на своей поверхности ионы определенного заряда электролита-стабилизатора, которые называются потенциалопределяющими ионами. Ионы противоположного знака, компенсирующие заряд частицы, называются противоионами. Одна часть противоионов располагается за счет электростатического взаимодействия в адсорбционном слое в непосредственной близости к ядру и удерживается частицей при ее передвижении по раствору, а вторая часть противоионов находится в диффузном слое и слабо связана с частицей. Ядро вместе с адсорбционным слоем (потенциалопределяющие ионы совместно с частью противоионов) называется гранулой. Гранула имеет заряд. Знак заряда гранулы определяется потенциалопределяющими ионами, прочно адсорбированными на поверхности ядра коллоидной частицы. Мицелла в целом электронейтральна за счет диффузного слоя.

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает отрицательное ориентирование полярных молекул, ионов, электронов в поверхностном слое, вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Так возникает на поверхности двойной электрический слой. Он имеет свой  $\phi$ ,  $q$ , ёмкость.

Образование коллоидных частиц рассмотрим на примере реакции образования золя йодистого серебра:  $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$ .  $\text{AgI}$  - нерастворимое вещество, поэтому может образовывать золь. Ядро коллоидной частицы образуют микрокристаллики, состоящие из  $m$  ионов  $\text{Ag}^+$  и  $n$  ионов  $\text{I}^-$ , т.е.  $m\text{AgI}$ .

Поверхностная ионизация – переход ионов, электронов из одной фазы в другую, например с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны, образуя со стороны газовой фазы электронное облако. Количественная характеристика процесса – работа выхода. В результате поверхность металла приобретает заряд (+), а газовая фаза (-) – возникает ДЭС.

В воде на поверхности  $\text{AgI}$  может образовываться ДЭС по следующему механизму: при растворении  $\text{AgI}$  в воду преимущественно переходят  $\text{Ag}^+$ , т.к. они сильнее гидратируются. В результате поверхность  $\text{AgI}$  будет иметь избыточный отрицательный заряд за счёт  $\text{I}^-$  (потенциал определяющий ион), который будет нейтрализован избытком ионов  $\text{Ag}^+$  (противоионов). При добавлении в раствор соли  $\text{AgNO}_3$  возрастает электрохимический потенциал  $\text{Ag}$  определяющий ион и противоион поменяются местами. Для определения заряда поверхности используют **правило Фаянса-Панета**, согласно которому структуры кристаллической решётки могут доставлять только те ионы, которые входят в её состав

2. адсорбция ДЭС может образовываться за счёт избирательной адсорбции в межфазном слое ионов, электронов, не входящих в состав вещества, т.е. соединения примесей. Так добавка в систему металл-вода раствора  $\text{NaCl}$  приводит к избирательной адсорбции  $\text{Cl}^-$  – ионов на поверхности металлов. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла, кото-

рый компенсируется положительным  $\text{Na}^+$  в близлежащем слое раствора, т.е. на межфазной поверхности образования ДЭС.

3. Если межфазная поверхность образованная веществами не способными обмениваться зарядами, то ДЭС может образовываться в результате ориентирования полярных молекул сопряжённых фаз в результате их взаимодействия поэтому механизму образуется ДЭС при адсорбции не диссоциируемых полярных молекул из раствора. Для определения знака заряда на поверхности без электролитном растворе работает правило Кёна: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую  $\epsilon$  (диэлектрическая проницаемость). Поэтому все не диссоциируемые вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей большую  $\epsilon$  заряжаются отрицательно

Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой; она является нейтральной.



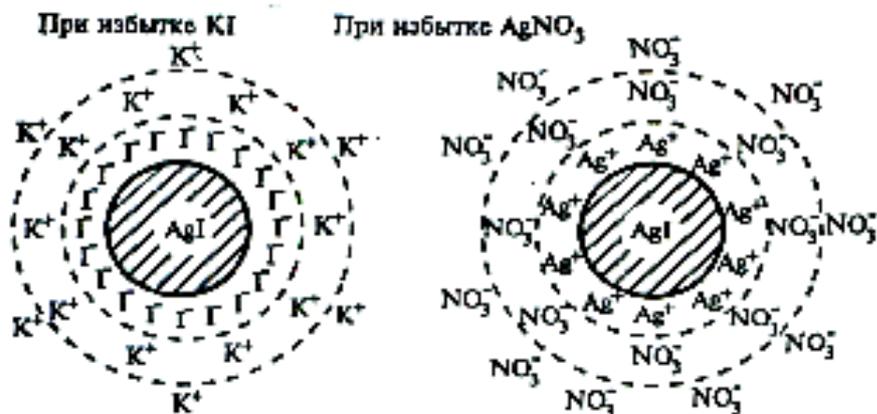
В случае избытка йодистого калия на поверхности ядра будут адсорбироваться ионы  $\text{I}^-$ , которые могли бы увеличить размер ядра и которые имеются в избытке (ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе не остаётся). На ядре адсорбируются  $n$  ионов  $\text{I}^-$  и некоторое количество  $(n - x)$  катионов  $\text{K}^+$  из раствора, уменьшающих большой отрицательный заряд ионов йода. Этот слой ионов  $n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+$  называется адсорбционным. Недостающие для ионной электрической компенсации ионы калия ( $x\text{K}^+$ ) могут легко диффундировать от коллоидной частицы в раствор (это диффузный слой). Итак, формула мицеллы:  $\{m\text{AgI} \times n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^{-x} \times x\text{K}^+$ . Устойчивая частица в фигурных скобках – гранула, имеющая в данном случае заряд “-x”. Ионы йода в данном случае обеспечивают отрицательный заряд гранулы и называются, поэтому потенциалопределяющими: ионы калия называются противоионами. Если взять избыток  $\text{AgNO}_3$ , то формула мицеллы будет другой:  $\{m\text{AgI} \times n\text{Ag}^+ \times (n-x)\text{NO}_3^-\} + x \times \text{XNO}_3^-$ . Здесь гранула имеет положительный заряд. Эти заряды гранул препятствуют слипанию коллоидных частиц, что придаёт золям агрегативную устойчивость.

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы иодида серебра в избытке  $\text{KI}$ .



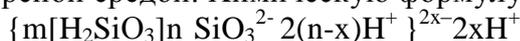
Коллоидная частица имеет отрицательный заряд, поэтому гранула при электрофорезе будет двигаться к аноду.

Если приготовить золь, приливая мелкими порциями KI к избытку AgNO<sub>3</sub>, то образуются коллоидные частицы иного строения (рисунок 3). Ядро то же, что в первом случае, – mAgI. Одноименными ионами из раствора и поэтому потенциалопределяющими будут являться катионы Ag<sup>+</sup> (они в избытке). Соответственно, противоионами из среды – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. В гидратированном виде последние формируют адсорбционный и диффузный слой. Заряд коллоидной частицы – x+. Мицелла имеет вид: {[mAgI·nAg<sup>+</sup>·(n-x)NO<sub>3</sub><sup>-</sup>·yH<sub>2</sub>O]<sup>x+</sup> + xNO<sub>3</sub><sup>-</sup>·zH<sub>2</sub>O}



Для амфотерных веществ заряд поверхности может изменяться в зависимости от pH среды. В этом случае потенциалопределяющими ионами могут быть либо OH<sup>-</sup>, либо H<sup>+</sup>.

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы кремниевой кислоты. Ядро коллоидной частицы кремниевой кислоты состоит из большого числа (т) молекул кремниевой кислоты H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Молекулы H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> диссоциируют на ионы SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и 2H<sup>+</sup>. Определенное количество (n) ионов SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> адсорбируется ядром, являясь, таким образом, потенциалопределяющими ионами. Одна часть ионов H<sup>+</sup> водорода 2(n-x) сильнее связана электростатически с частицей и входит в состав адсорбционного слоя. Другая часть ионов H<sup>+</sup> (2x) находится в растворе в диффузном слое. При перемещении коллоидной частицы ионы диффузного слоя обычно остаются с дисперсной средой. Химическую формулу мицеллы кремниевой кислоты можно записать так:



### СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНОЙ МИЦЕЛЛЫ



## 5. Свойства коллоидных растворов

### 1. Молекулярно-кинетические свойства

Как показали многочисленные исследования, коллоидные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально ничем не отличаются от обычных (истинных) растворов, только эти свойства у золь и растворов высокомолекулярных соединений выражены значительно (в сотни и тысячи раз) слабее.

- Броуновское движение. Частицы дисперсной фазы золь под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотического движения. Так, если рассматривать какой-либо золь в ультрамикроскоп, можно заметить, что частицы золь все время беспорядочно движутся.

Броуновское движение является следствием теплового движения. Оно совершенно не зависит от природы вещества, но изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц. Под действием беспорядочных ударов молекул растворителя частицы дисперсной фазы также совершают беспорядочные движения. Перемещение в пространстве этих частиц совершается в результате усредненного действия всей совокупности ударов за время наблюдения (в 1с частица испытывает около  $10^{20}$  ударов). Число ударов, приходящихся с разных сторон, при малых размерах частиц обычно неодинаково и они передвигаются в пространстве по сложной траектории. Если размеры и масса частиц дисперсной фазы превышают определенные пределы, вероятность взаимной компенсации ударов оказывается значительно выше. Вот почему частицы размером, например, 4 – 5 мкм совершают только небольшие колебательные движения около некоторого центра. При более крупных размерах частиц броуновское движение не наблюдается.

- Диффузия и флуктуация. Если в каком-либо растворе частицы распределены неравномерно (содержание их у дна сосуда больше, чем в верхнем слое), общее число смещений частиц снизу вверх будет больше, чем сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться вверх до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций.

Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций коллоидно-дисперсных частиц за счет броуновского движения получил название диффузии. Согласно первому закону Фика, скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую происходит диффузия, и падению концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути, называемому градиентом концентрации.

Флуктуация представляет собой самопроизвольное отклонение плотности, концентрации или параметра от среднего равновесного значения в микрообъемах системы. Отклонения можно объяснить тем, что хаотическое движение частиц приводит к случайному попаданию в выделенный микрообъем то большего, то меньшего числа частиц.

- Осмотическое равновесие. Осмотическое давление, подобно газовому давлению, является коллигативным свойством растворов, т. е. зависящим только от числа свободно движущихся коллоидных частиц. Если учесть, что объем и масса коллоидной частицы значительно больше, чем объем и масса молекул низкомолекулярных веществ, то при одной и той же весовой концентрации коллоидного и истинного растворов в единице объема содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Вот почему по сравнению с последними коллоидные растворы обладают ничтожно малым осмотическим давлением.

- Седиментационное равновесие. Частицы вещества, диспергированного в жидкой или газообразной среде, постоянно находятся под влиянием двух противоположно направленных сил, силы тяжести, под действием которой частицы данного вещества оседают, и сил диффузии, под влиянием которых частицы стремятся переместиться из области больших в область меньших концентраций, т. е. к равномерному распределению в объеме. Процесс оседания частиц под действием силы тяжести носит название *седиментации* (от лат. *sedimentum* – оседание). Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое седиментационное равновесие, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии. При этом через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком. Седимен-

тационное равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним.

## 2. Оптические свойства.

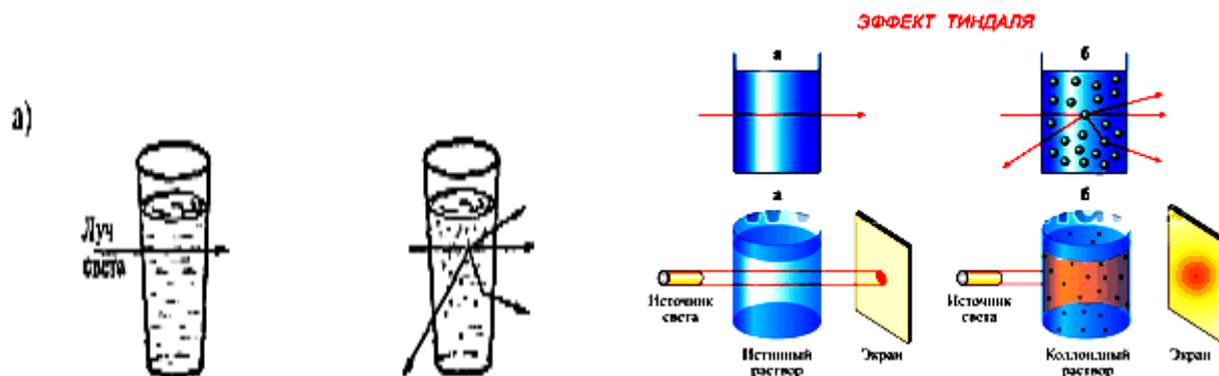
- Опалесценция. Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света. Свет как бы обходит (огибает) встречающиеся на пути частицы. При этом имеет место частичное рассеяние в виде волн, расходящихся во все стороны. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т. е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Явление рассеяния света мельчайшими частицами получило название *опалесценции*. Оно свойственно преимущественно золям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т. е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в проявлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Так, белые золи (золь серебро хлорида, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

- Эффект Фарадея-Тиндаля. Если на пути луча света поставить один стакан с раствором натрия хлорида, а другой – с гидрозолем яичного белка, то в стакане с золем можно увидеть световую дорожку (конус), в то время как в стакане с натрий хлоридом луч почти не заметен. Светящийся конус в жидкостях был назван конусом (или эффектом) Фарадея-Тиндаля, по имени ученых, впервые наблюдавших это явление.

Появление конуса Фарадея-Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами размером  $0,1-0,001$  мкм. Длина волн видимой части спектра  $0,76 - 0,38$  мкм, поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на нее свет. Он виден в конусе Фарадея – Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу.

Эффект Фарадея – Тиндаля – явление, идентичное опалесценции, и отличается от последней только видом коллоидного состояния, т. е. микрогетерогенности системы, характерен только для коллоидных систем.

При рассмотрении пути светового луча, проходящего через совершенно прозрачный коллоидный раствор, сбоку на темном фоне, он становится видимым. Этот оптический эффект называется конусом Тиндаля. Причиной рассеяния света является оптическая неоднородность коллоидных систем, т. е. разные оптические свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды. Из этих свойств, прежде всего, следует указать показатель преломления, значение которого для дисперсной фазы и дисперсионной среды различны. Вследствие этого луч света, проходя через дисперсионную среду и попадая на частицу дисперсной фазы, обязательно изменяет свое направление, причем тем резче, чем больше показатель преломления дисперсной фазы отличается от показателя преломления дисперсионной среды (рис. 16).



а) истинный раствор (наблюдатель не видит света);

б) коллоидный раствор (наблюдатель видит свет).

Рис. 16. Эффект светорассеяния при прохождении луча света через коллоидный раствор

- Окраска коллоидных растворов. В результате избирательного поглощения света (абсорбции) в сочетании с дифракцией образуется та или иная окраска коллоидного раствора. Опыт показывает, что большинство коллоидных растворов ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра.

Один и тот же золь имеет различную окраску в зависимости от того, в проходящем или отраженном свете она рассматривается. Золи одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления могут приобретать различную окраску – явление *полихромии* (многоцветности). Окраска золь в данном случае зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную.

### 3. Электрические свойства.

- $\phi$  – полный термодинамический потенциал возникает между потенциалопределяющими ионами и противоионами, т. е. на границе твердой и жидкой фазами золя.

- **Электрокинетический или дзета-потенциал ( $\xi$ -потенциал)** возникает между гранулой и диффузным слоем, т. е. между неподвижной и подвижной частями коллоидной частицы. Чем больше толщина диффузного слоя, тем больше  $\xi$ -потенциал и тем устойчивее коллоидный раствор. Дзета-потенциал определяется толщиной диффузного слоя противоионов, следовательно, его величина находится в обратной зависимости от концентрации электролитов, присутствующих в растворе. Увеличение концентрации электролитов влечет за собой уменьшение толщины диффузного слоя и, как следствие, уменьшение дзета-потенциала. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного слоя. Таким образом, дзета-потенциал очень чувствителен к посторонним электролитам. Причем влияние на него оказывают и ионы, имеющие заряд обратного знака.

Влияние постороннего иона на величину дзета-потенциала тем сильнее, чем больше заряд иона.

Знак электрокинетического потенциала зависит от химической природы твердой фазы. Кислые вещества (кремниевая кислота, мастика, таннин, сульфиды металлов, сера) в водном растворе имеют отрицательный заряд. Особенно ясно выступает зависимость знака дзета-потенциала твердой фазы от ее химического характера при рассмотрении групп кислотного (карбоксильные) и основного (амины) характера.

### 4. Электрокинетические явления.

- Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду.

- Электроосмос – это направленное движение дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану при наложении постоянного электрического поля.

Детальное исследование электрокинетических явлений коллоидно-дисперсных систем позволило сделать ряд общих выводов.

1. Все золи по знаку заряда их дисперсной фазы при явлениях электрофореза и электроосмоса могут быть разделены на положительно и отрицательно заряженные. Положительный заряд имеют гидрозоль таких гидроксидов, как  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а также водные растворы основных красителей (метиленовый синий, метиленовый зеленый) и др. Отрицательный заряд частиц дисперсной фазы имеют гидрозоль золота, серебра, платины, а также водные растворы кислых красителей (флуоресцеин, кислоты фуксин).

2. Электрофорез и электроосмос в золях не являются процессами односторонними. Оба они представляют собой единство двух противоположных процессов.

3. При наличии определенных условий во многих случаях коллоидные частицы в золях могут перезаряжаться, т. е. менять свой знак заряда на обратный.

4. Величина и знак заряда, которые несет на себе коллоидная частица, также меняется в зависимости от концентрации самого золя и от концентрации (а также от природы) посторонних ионов, присутствующих в золях.

## Устойчивость коллоидных растворов

**Кинетическая устойчивость** – это способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения.

Факторами кинетической устойчивости, кроме броуновского движения, являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть кинетически устойчивыми.

**Агрегативная устойчивость** – это способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности. Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Фактором агрегативной устойчивости является наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединяться в более крупные частицы, а также наличием вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя.

### Коагуляция неорганических гидрозолей

Коллоидные частицы, потеряв заряд, сталкиваясь друг с другом, укрупняются и выпадают в виде осадка. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется **коагуляцией**. Практически коагуляция может быть вызвана добавлением электролитов и повышением температуры. Один из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, вызывает ее нейтрализацию. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность. Коллоидное состояние вещества является одним из наиболее распространенных в природе. Важнейшие составные части растворов биологических организмов: кровь, лимфа, протоплазма и т. д. – находятся в коллоидном состоянии.

Коллоидные частицы, совершая броуновское движение, могут при столкновении приближаться настолько, что между ними начинают проявлять себя силы Ван-дер-Ваальса. В результате мицеллы начинают слипаться, частицы дисперсной фазы укрупняются, и происходит коагуляция. При этом большей частью образуются настолько крупные хлопья, что они выпадают в осадок (процесс седиментации). В результате этого коллоидный раствор «разрушается». Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля и др.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов).

Коагуляция проявляется в процессе свертывания крови. Свертывание крови играет в организме две противоположные роли: с одной стороны, уменьшает потерю крови при повреждении ткани, с другой – вызывает образование тромбов в кровеносной системе. Свертывание крови – очень сложный ферментативный процесс. Одновременно в крови действует антисвертывающая система, основой которой является гепарин – антикоагулянт крови.

Природу крови необходимо учитывать при ее консервировании. Так как свертыванию крови способствуют катионы кальция, то их удаляют из крови, предназначенной для консервирования, используя различные физико-химические способы. Например, добавка цитрата натрия переводит кальций в осадок, после чего кровь сохраняется в охлажденном состоянии, оставаясь пригодной для переливания в течение 30 суток. Цельную кровь можно декальцинировать также методом ионообмена, используя для этого Na-катиониты.

**Коагуляция под действием электролитов.** В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролита, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами. Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом

коагуляции ( $c_{пк}$ ). **Порогом коагуляции** называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски.

Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$c_{пк} = c_{эл} \cdot V_{эл} / (V_{кр} + V_{эл}),$$

где  $c_{эл}$  – исходная концентрация раствора электролита;

$V_{эл}$  – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору;

$V_{кр}$  – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием ( $\gamma$ ). Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце-Гарди. Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов ( $\gamma$ ) тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени:  $\gamma = f(z^6)$ . Например, коагуляция золя AgI с отрицательно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы–анионы I) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> коагулирующее действие катионов Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> будет резко возрастать:

$$\gamma (Na^+) : \gamma (Ca^{2+}) : \gamma (Al^{3+}) = 1 : 64 : 729.$$

Коагуляция золя AgI с положительно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы–катионы Ag<sup>+</sup>), наоборот, идет за счет отрицательно заряженных ионов. Добавление к золю растворов KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] вызовет увеличение коагулирующего действия анионов в следующем порядке:

$$\gamma (Cl^-) : \gamma (SO_4^{2-}) : \gamma [Fe(CN)_6]^{3-} = 1 : 64 : 729.$$

От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь необходимо вводить его постепенно, медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному (местному) превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается, и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется “привыканием”.

От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. Коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, который несет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы. Такой ион называется коагулирующим ио-

ном. Его коагулирующая способность зависит от заряда: чем выше заряд коагулирующего иона, тем больше выражена его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции (табл. 7).

Как видно из табл. 7, пороги коагуляции электролитов, у которых валентность коагулирующих ионов одинакова, очень мало различаются. Примером могут служить  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ . Коагулирующими ионами для отрицательно заряженного золя йодистого серебра являются катионы. Различие в свойствах коагулирующих ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , обусловленное их размерами и степенью гидратации, мало сказывается на значении порогов коагуляции.

Т а б л и ц а 7. Пороги коагуляции зольей

Отрицательно заряженный золь $\text{AgI}$			Положительно заряженный золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$		
Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л	Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л
$\text{NaNO}_3$	$\text{Na}^+$	140	$\text{NaCl}$	$\text{Cl}^-$	9,25
$\text{KNO}_3$	$\text{K}^+$	136	$\text{KBr}$	$\text{Br}^-$	12,5
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}^{2+}$	2,60	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_4^{2-}$	0,205
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}^{2+}$	2,40	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0,195

Коагуляцию можно наблюдать и в том случае, если к одному золю добавить другой золь с противоположным зарядом (взаимная коагуляция). В этом случае, каждый золь по отношению к другому выполняет роль электролита-коагулятора. При взаимной коагуляции в осадок выпадают частицы обоих зольей. Этим приемом пользуются при осветлении питьевой воды: очистке ее от взвешенных высокодисперсных частиц песка, глины и других веществ (отрицательно заряженные золи). К воде добавляют небольшое количество сульфата алюминия, который, гидролизуясь, образует положительно заряженный золь гидроксида алюминия вследствие адсорбции ядром  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ионов  $\text{Al}^{3+}$ :  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$

Вследствие взаимной коагуляции зольей частицы взвеси оседают на дно совместно с осадком  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Результатом взаимной коагуляции является и образование осадка при сливании различных виноградных вин. В данном случае, вероятно, коллоидные частицы равных вин несут разные заряды. Устойчивость коллоидного раствора можно увеличить, добавляя к нему небольшое количество раствора высокомолекулярного вещества. Это явление называется коллоидной защитой. Так, например, красный золь золота быстро коагулирует от прибавления небольшого количества электролита. Если же к золю золота предварительно добавить небольшое количество раствора желатина, то устойчивость золя к действию коагулирующих ионов резко возрастает. Чтобы вызвать коагуляцию такого защищенного золя золота, требуется значительное количество электролита.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества. Макромолекулы полимера, адсорбируясь на поверхности мицеллы, образуют прочную оболочку, препятствующую слипанию коллоидных частиц.

Часто наблюдается процесс, обратный коагуляции, - переход коагулята в золь, называемый пептизацией или дезагрегацией. Если при коагуляции частицы золя укрупняются и выпадают в осадок, то при пептизации частицы осадка переходят в раствор, образуя золь. При этом роль ядер выполняют частицы осадка. Например, пептизацию осадка гидроксида железа (III) можно вызвать добавкой небольших количеств хлорида железа (III). При этом в растворе появятся потенциалопределяющие ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , адсорбирующиеся частицами осадка и повышающие их электрический заряд, что приводит к образованию двойного электрического слоя достаточной толщины.

На пептизацию влияет механическое воздействие. Так, перемешивание способствует пептизации. Скорость пептизации увеличивается и с повышением температуры. С пептизацией, например, связана очистка поверхностей от загрязнений. Частицы грязи при помощи мыла (пептизатор) отрываются от поверхности (пептизируют), переходя в состояние золя.

#### Высокомолекулярные соединения и их растворы

К теме коллоидной химии обычно относят только раздел о растворах высокомолекулярных соединений (ВМС), которые образуют отдельный класс коллоидных растворов. Но свойства

растворов ВМС тесно связаны с их иными свойствами. К высокомолекулярным соединениям относят вещества с молекулярной массой  $10^4$  и выше. Масса некоторых синтетических полимеров достигает  $10^8$ – $10^9$ . Полимеры – это один из видов ВМС, отличающийся тем, что в его молекуле имеется повторяющееся звено (мономер). Понятие ВМС гораздо шире, сюда относятся, например, белки, состоящие из чередующихся в различном порядке остатков нескольких аминокислот.

Молекулы ВМС чрезвычайно велики, их называют макромолекулами. С этим связаны особенности поведения ВМС и их уникальные свойства. Свойства ВМС тесно связаны со строением молекул и их пространственной организацией (надмолекулярная структура). Существует три основных типа структуры цепей: линейная, разветвленная и сетчатая.

Молекула линейного полимера представляет собой длинную одномерную цепочку из повторяющегося мономерного звена. Примеров линейных полимеров очень много. Это полиэтилен  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ ; полипропилен  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n-$ ; каучук  $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ ; полиамид-6 (капрон)  $-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{NH}-)_n-$  и др. У первых трех цепи состоят из атомов углерода, поэтому их относят к карбоцепным полимерам. Капрон, напротив, является гетероцепным.

Разветвленные полимеры имеют боковые ответвления значительной длины, сопоставимой с длиной основной цепи. Так устроены молекулы крахмала, полиэтилена низкой плотности (синтезируется при высоком давлении).

Молекулы сетчатых полимеров представляют собой трехмерную сетку, которая получается при синтезе (эпоксидные и фенолформальдегидные смолы, сетчатые полиуретаны) или при сшивании готовых линейных макромолекул (резина, сшитые полистиролы).

Макромолекулы могут упаковываться в определенном порядке и образовывать кристаллы. Полимеры, имеющие в своем составе кристаллы, называют кристаллическими (полиэтилен, полипропилен). Если образование кристаллической упаковки по каким-либо причинам невозможно, образуется аморфный полимер (каучук, полистирол). Кристаллические полимеры представляют собой поликристаллические тела, в котором микрокристаллы разделены аморфными прослойками. Степень кристалличности таких полимеров составляет от 10–15% у капрона до 70% у полипропилена. У специально синтезированных образцов полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы она достигает 98%, но это скорее исключение. Обычно кристалличность полимеров невелика.

Если к образцу полимера при низкой температуре приложить небольшую нагрузку и фиксируя его удлинение  $\Delta l$  постепенно повышать температуру, то зависимость относительной деформации  $\epsilon = \Delta l/l$  от температуры образует термомеханическую кривую. Эта кривая для ВМС имеет три выраженных участка. При низких температурах деформация мала и имеет упругий характер. Здесь полимер ведет себя как обычное твердое тело. По достижении температуры, называемой температурой стеклования ( $T_g$ ), поведение полимера резко меняется. В области температур  $T > T_g$  полимер приобретает способность к высокой обратимой деформации (эластичность). Такое состояние ВМС называют высокоэластичным. При дальнейшем повышении температуры при  $T = T_t$  (температура текучести) полимер плавится и приобретает способность течь, деформация становится необратимой.

У низкомолекулярных тел температуры стеклования и текучести совпадают и представляют собой просто температуру плавления. Область высокой эластичности, таким образом, присуща только ВМС и является их уникальным свойством. Все знают способность резин к многократному удлинению (в 10 и более раз), тогда как разрывная деформация. В зависимости от строения молекул ВМС и растворителя могут образовываться истинные растворы или коллоидные. Если полярность полимера соответствует полярности растворителя, образуются истинные растворы, как, например, растворы поливинилового спирта  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-)_n-$  в воде или каучука в бензине.

Растворению предшествует набухание ВМС – еще одно уникальное свойство, присущее только им. При контакте ВМС и растворителя начинается абсорбция. Молекулы растворителя диффундируют внутрь полимера, поглощаются его объемом. Они располагаются между макромолекулами, раздвигают их, что увеличивает подвижность цепей. Усиливается мелкомасштаб-

ное движение. Набухание будет продолжаться до тех пор, пока макромолекулы не получат возможность для крупномасштабного движения и тогда произойдет растворение. При набухании ВМС увеличивается объем и масса образца. Количественной мерой набухания служит степень набухания  $\alpha = (m - m_0) / m_0$ , где  $m$  и  $m_0$  – массы набухшего и исходного образца ВМС.

В зависимости от структуры ВМС, свойств растворителя и температуры набухание может быть ограниченным или неограниченным. При ограниченном набухании величина  $\alpha$  сначала растет во времени, затем достигает предельного значения и дальше от времени не зависит. Так набухает желатин в холодной воде или резина в бензине. Однако, если желатин подогреть, он растворится полностью (неограниченное набухание), тогда как с резиной этого не произойдет. Так как желатин – линейное ВМС, для него ограниченное набухание в холодной воде связано недостаточной гибкостью его цепей при таких температурах, когда макромолекулы не могут двигаться большими участками. Повышение температуры снимает это ограничение, цепи становятся более гибкими, степень набухания растет и наступает растворение. А резина – это сшитый каучук, ее цепи могут разойтись только на некоторое расстояние, определяемое плотностью сшивки.

Предельная емкость ячеек трехмерной сетки определяет предельную степень набухания. Чтобы таким макромолекулам разойтись дальше, надо разрывать уже не межмолекулярные, а ковалентные связи. На такой процесс надо затратить слишком много энергии и самопроизвольно он не идет, поэтому полимерные сетки способны только к ограниченному набуханию.

Кроме сетчатых ВМС ограниченно набухают и линейные кристаллические полимеры при умеренных температурах. Здесь на первой стадии набухания растворитель проникает только в аморфную фазу, кристаллы служат своеобразными «сшивками» и не дают макромолекулам разойтись. Так набухает капрон в воде. Но с повышением температуры кристаллы могут раствориться, и ограниченное набухание перейдет в неограниченное.

Однако капрон в воде, как его ни грей, никогда не растворится, но при нагревании растворяется в крезоле. Степень набухания определяется сродством молекул ВМС и растворителя, прежде всего соответствием их полярностей. Неполярный полиэтилен практически не набухает в воде, тогда как целлофан, сделанный из полярной целлюлозы, легко промокает и пропускает воду.

Нарушить устойчивость раствора ВМС можно введением в него жидкости, в которой данное ВМС растворяется плохо, либо электролита. В этом случае происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый высаливанием. Высаливание внешне схоже с коагуляцией. Различие между этими процессами в том, что коагуляция вызывается малыми добавками электролита и этот процесс необратим, тогда как для высаливания полиэлектролита требуется значительное количество электролита и процесс этот обратим. Молекулы или ионы добавляемого вещества как бы отбирают молекулы растворителя от молекул ВМС, вследствие чего наступает быстрое осаждение молекул полимера. Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют, например, для фракционирования белков или полисахаридов в биохимии и пищевой промышленности.

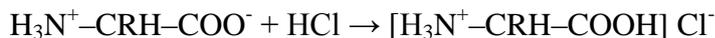
Другой особенностью растворов ВМС является их старение, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении свойств раствора (например, вязкости) при его хранении. Старение вызывается действием на молекулы ВМС различных агрессивных химических реагентов (прежде всего – кислорода) или физических факторов (например, УФ излучение), которые приводят к разрушению молекул ВМС или их агрегации, т. е. старение вызвано изменением во времени физико-химических характеристик макромолекул.

**Особенности растворов белков.** Подобно растворам низкомолекулярных веществ, растворы высокомолекулярных соединений можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относятся, например, каучуки, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др. К высокомолекулярным электролитам относятся вещества, содержащие карбоксильную группу  $-\text{COOH}$ , сульфо-группу  $-\text{SO}_3\text{H}$ , аминогруппу  $-\text{NH}_2$ .

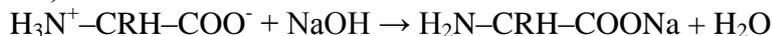
Важнейшие высокомолекулярные электролиты – водные растворы белков. Белковые молекулы, будучи продуктами поликонденсации аминокислот, содержат основные группы  $-\text{NH}_2$  и

кислотные –COOH. Такие элек-тролиты являются амфотерными, т. е. они способны диссоциировать и по основному и по кислотному типу (отщепляя соответственно ионы Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>).

В кислой среде белки диссоциируют и реагируют с кислотами с образованием солей, как основания.



В щелочной среде, напротив, белки диссоциируют и реагируют со щелочами с образованием солей, как кислоты:



Из приведенных уравнений видно, что в кислых средах молекулы белка заряжаются положительно, а в щелочных — отрицательно.

Предполагают, что, диссоциируя одновременно с отщеплением ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>, белки в растворах находятся не в виде недиссоциированных молекул, а в виде амфотерных ионов. Образование подобного иона совершается за счет перехода иона водорода из карбоксильной группы в амино-группу:  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CRH}-\text{COO}^-$ . Так или иначе, в белковой молекуле происходит чередование положительно заряженных ионов  $\text{NH}_3^+$  и отрицательно заряженных  $\text{COO}^-$ .

Однако заряд всей белковой молекулы в нейтральной среде может быть ненейтральным. Это определяется соотношением количества групп –COOH и –NH<sub>2</sub>. Чем больше кислых групп –COOH, тем выше кислотные функции белка (казеин, желатин, альбумин и др.) и тем более преобладают отрицательные заряды над положительными. И наоборот, преобладание щелочных групп –NH<sub>2</sub> придает белкам основные свойства (глиадин пшеницы, проламины и др.) и повышает число положительных зарядов. Таким образом, заряд белка зависит от соотношения в его молекулах карбоксильных и аминных групп, а также от рН среды. Изменяя рН раствора, можно создать такие условия, при которых заряд белковых молекул будет равен нулю. Такое состояние, когда молекулы белка в растворах электронейтральны, называется изоэлектрическим. Значение рН, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Для каждого белка характерно свое значение рН, при котором он находится в изоэлектрическом состоянии.

#### Изоэлектрические точки различных белков

Белок	ИЭТ
Казеин	4,6
Желатин	4,7
Альбумин яйца	4,8
Гомоглобин	6,8
Глобулин	5,4
Глиадин пшеницы	9,8

Изоэлектрическая точка большинства белков лежит при рН < 7, что определяется их аминокислотным составом. У белков с преобладанием моноаминодикарбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области рН < 7. Так, ИЭТ казеина, в котором преобладает глутаминовая кислота, находится при рН 4,6, у белков с преобладающим содержанием диаминомонокрбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области рН > 7. Например, ИЭТ глиадина пшеницы находится при рН 9,8. В изоэлектрическом состоянии свойства растворов белков резко меняются: при этом они имеют, например, наименьшую вязкость, плохую растворимость, что связано с изменением формы макромолекул. При значении рН, близком к изоэлектрической точке, разноименно заряженные группы  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$  притягиваются друг к другу и нить закручивается в спираль. При смещении рН среды от изоэлектрической точки одноименно заряженные группы отталкиваются и цепь выпрямляется. Молекулы полимеров в развернутом состоянии придают растворам более высокую вязкость, чем молекулы полимеров, свернутые в спираль или клубок.

**Высаливание.** Растворы высокомолекулярных соединений, являясь истинными растворами, в отличие от золей обладают агрегативной устойчивостью. Коагуляция коллоидных растворов происходит при добавлении не-значительных количеств электролита и представляет собой необратимый процесс. Выделение дисперсной фазы полимеров происходит при высокой концентрации электролитов и является обратимым процессом. Так, яичный глобулин выделяется из

раствора при полунасыщении раствора сульфатом аммония, а яичный альбумин – только при полном насыщении.

Выделение в осадок растворенного полимера, которое вызвано введением большого количества очень концентрированного раствора соли, называется высаливанием. Это явление совершенно отлично от коагуляции коллоидов.

Действие высаливающего компонента в случае водных растворов можно объяснить «конкуренцией» белка и ионов соли за диполи воды, из которых строятся гидратные оболочки белков и других полимеров. При этом гидратационная (связанная) вода отнимается высаливающим веществом у раствора полимера и растворимость его уменьшается. На этом основано осаждение белков и последовательное разделение их смесей. Высаливающим действием по отношению к водным растворам полимеров обладают соли, т. е. катионы и анионы, которые можно расположить по высаливающей активности в так называемые *лиотропные ряды*:

анионы  $4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^-$

катионы  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$

Числа, стоящие под формулами анионов, означают концентрацию натриевых солей соответствующих кислот, выраженную в моль/л. Наибольшим высаливающим действием обладает виннокислый натрий, а роданид натрия (ион  $\text{SCN}^-$ ) вообще не способен произвести высаливание при максимальной концентрации.

Расположение ионов в лиотропных рядах связано не с зарядностью ионов, а со степенью их гидратации. Чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше он уменьшает способность среды растворять высокомолекулярное вещество. Полимер, выделенный из раствора высаливанием, после отмывки его от электролитов может быть снова переведен в раствор, т. е. это явление обратимо.

**Денатурация.** Белки под влиянием различных физических и химических факторов теряют свои первоначальные (нативные) свойства. Внешне это выражается в свертывании их и выпадении в осадок. Примером может служить свертывание белков яйца и затвердевание их при варке. Негидролитическое нарушение нативной (первоначальной) структуры белка называется денатурацией. При этом рвутся в основном водородные связи, изменяется пространственная структура белка. Денатурация белков обычно сопровождается понижением их растворимости, увеличением вязкости, потерей биологической активности.

Степень денатурации белка зависит от интенсивности воздействия на него различных факторов: чем интенсивнее воздействие, тем глубже денатурация. При слабом воздействии происходит разворачивание третичной структуры, при более сильном нарушается вторичная структура белка и макромолекула остается в форме своей первичной структуры (полипептидная цепь). Процесс денатурации иногда обратим, т. е. денатурированный белок при определенных условиях может перейти опять в нативный. При нагревании белков непрочные связи между цепями разрываются. При денатурации белки становятся нерастворимыми и в большей или меньшей мере утрачивают способность к набуханию.

Из других видов денатурации следует упомянуть кислотную денатурацию. Ее примером может служить скисание молока, при котором образующаяся кислота разрушает ионные и водородные связи, в результате чего разрыхляется структура и изменяется форма молекул белка. Денатурация может проходить также под влиянием солей тяжелых металлов и обработке продуктов ионизирующими лучами. С повышением концентрации белка в растворе денатурация его уменьшается. Так, например, белки круп довольно стойки к денатурации, так как содержат незначительное количество воды.



### **Вариант 1**

1. Классификация дисперсных систем.
2. Написать формулу мицеллы сульфата бария, полученного при смешивании 1 л 0,005 н. раствора хлорида бария с таким же объемом 0,001 н. раствора серной кислоты. Указать название всех слоев мицеллы.

### **Вариант 2**

1. Методы получения коллоидных растворов.
2. Написать формулу мицеллы гидрозоля хлорида серебра, полученного при слиянии 1 л 0,001 н. раствора хлорида калия и 1 л 0,01 н. раствора нитрата серебра. Определить направление движения гранулы при электрофорезе. Указать название всех слоев мицеллы.

### **Вариант 3**

1. Строение мицеллы лиофобных коллоидов.
2. Золь гидроксида железа (III) получен сливанием 50 мл 0,2 н. раствора гидроксида аммония и 25 мл 0,3 н. раствора хлорида железа (III). Написать формулу мицеллы полученного золя. Указать название всех слоев мицеллы.

### **Вариант 4**

1. Молекулярно-кинетические свойства лиофобных коллоидных растворов: броуновское движение, диффузия, флуктуация.
2. Написать формулу мицеллы гидрозоля хлорида серебра, полученного при слиянии 1 л 0,1 н. раствора хлорида калия и 1 л 0,2 н. раствора нитрата серебра. Определить направление движения гранулы при электрофорезе. Назвать все слои мицеллы.

### **Вариант 5**

1. Молекулярно-кинетические свойства лиофобных коллоидных растворов: осмотическое давление, мембранное равновесие Доннана, седиментация.
2. Написать формулу мицеллы сульфата бария, полученного при смешивании 1 л 0,015 н. раствора хлорида бария с таким же объемом 0,02 н. раствора серной кислоты. Указать название всех слоев мицеллы.

## ЛЕКЦИЯ № 13. “Окислительно-восстановительные процессы”

План:

1. Основные понятия.
2. Классификация ОВР.
3. Методы составления ОВР.
4. Факторы, влияющие на протекания ОВР.
5. Электродные потенциалы и направление ОВР.

### 1. Основные понятия

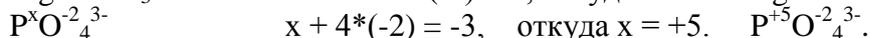
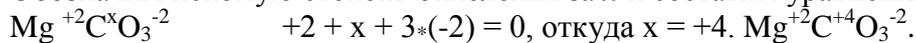
Окислительно-восстановительными реакциями являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисления и восстановления, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окислителями называются вещества или частицы, принимающие электроны от других веществ или частиц — восстановителей. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам. В общем виде реакции такого типа можно представить уравнением:  $Ox_1 + Red_2 \leftrightarrow Red_1 + Ox_2$

В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель ( $Ox_1$ ) превращается в сопряженный восстановитель ( $Red_1$ ), а восстановитель ( $Red_2$ ) — в сопряженный окислитель ( $Ox_2$ ).

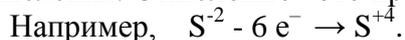
**Степень окисления** – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Определить степени окисления элементов в соединениях  $MgCO_3$ ,  $PO_3^{3-}$ .

Обозначим искомую степень окисления за  $x$  и составим уравнения.



**Восстановитель** – элемент или частица, которые отдают электроны, повышая свою степень окисления. **Окисление** - это процесс отдачи электронов.



**Окислитель** – элемент или частица, которые принимают электроны, понижая свою степень окисления. **Восстановление** – это процесс присоединения электронов.



Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной – только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т.е. способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

Типичные восстановители 1. Металлы.

2. Некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью:  $H_2, C$

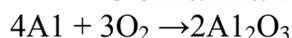
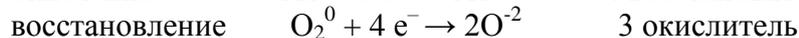
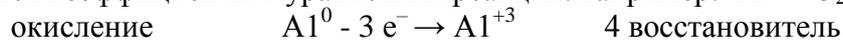
3. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления:  $H_2S^{-2}, N^3H_3, C^4H_4, HCl^{-1}$ .

Типичные окислители:

1. Наиболее электроотрицательные неметаллы:  $O_2, F_2, Cl_2$ .

2. Соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления:  $H_2S^{+6}O_4, HN^{+5}O_3, KMn^{+7}O_4, K_2Cr_2^{+6}O_7$ .

В реакции число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. На этом основании составляется электронный баланс и расставляются коэффициенты в уравнениях реакций. Например:  $Al^0 + O_2^0 \rightarrow Al_2^{+3}O_3^{-2}$

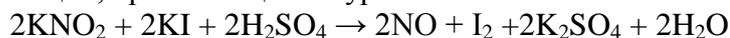


## 2. Классификация ОВР

Характерным признаком редокс-реакций является изменение степеней окисления:

Окислительно-восстановительные реакции бывают трех видов:

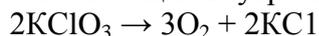
- **межмолекулярные**, в случае, когда окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ. Например, в реакции, протекающей по уравнению



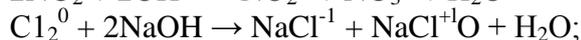
окислителем является нитрит калия ( $\text{N}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^{2+}$ ), а восстановителем – иодид калия

( $\text{I}^- \rightarrow \text{I} + \text{e}^-$ ). Таким образом, в этом редокс-процессе участвуют две редокс-системы:  $\text{NO}_2^-/\text{NO}$  и  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . Приведенное уравнение – пример межмолекулярных редокс-реакций, отличительной чертой которых является то, что атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных реагентов.

- **внутримолекулярные**, когда окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества. Реакция внутримолекулярного окисления – восстановления:



- **диспропорционирования**, когда идентичные атомы одного вещества одновременно окисляются и восстанавливаются (самоокисление - самовосстановление). В реакциях диспропорционирования одна часть атомов одного и того же вещества выступает в роли окислителя, а другая (в той же степени окисления) – в роли восстановителя. В реакциях внутримолекулярного окисления – восстановления атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной формульной единицы. Это могут быть атомы как одного элемента, но в разных степенях окисления, так и разных элементов. Разновидностями редокс-реакций являются реакции диспропорционирования:



$\text{Cl}_2$  - окислитель и восстановитель.

- **компропорционирования**, если в исходных веществах один и тот же элемент находится в двух разных степенях окисления, а в продукте реакции — только в одной (промежуточной по отношению к исходным степеням окисления), то соответствующие ОВР относятся к реакциям компропорционирования или конмутации, например:  $\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4 \rightarrow \text{S}^{+4}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

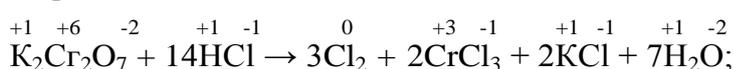
## 3. Методы составления ОВР

При составлении ОВР в настоящее время используются два метода подбора коэффициентов: метод электронного баланса и электронно-ионный метод или метод полуреакций. В обоих случаях исходят из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов методом электронного баланса составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнять число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции.

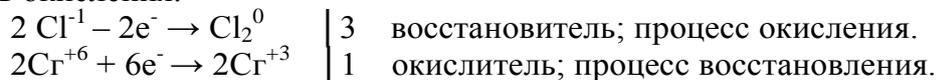
### Метод электронного баланса

Пример. а) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



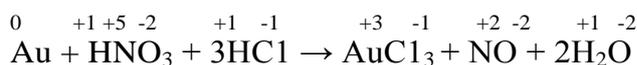
Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.



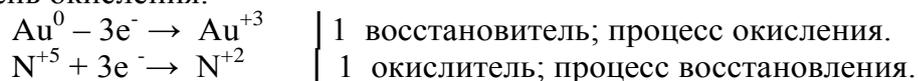
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – окислитель, восстанавливается.  $\text{HCl}$  – восстановитель, окисляется

б) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.

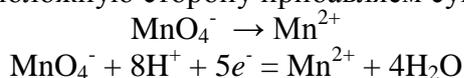


Au – восстановитель, окисляется. HNO<sub>3</sub> – окислитель, восстанавливается.

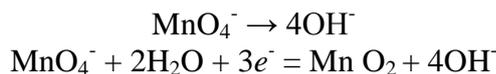
### Электронно-ионный метод или метод полуреакций

В этом методе степени окисления элементов не определяют. Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворах нет ионов C<sup>+3</sup>, но есть ионы C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. слабые электролиты, газы и нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде. При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать количество атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктов реакции и их уравнять по правилам конкретной среды.

Уравнивание в кислой среде: там, где не хватает кислорода, прибавляем H<sub>2</sub>O (столько, сколько надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем суммарное число H<sup>+</sup>.



Уравнивание в щелочной среде: в той части, где не хватает кислорода прибавляем OH<sup>-</sup> (в 2 раза больше, чем надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем H<sub>2</sub>O (в 2 раза меньше, чем группа OH<sup>-</sup>).



При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть только молекулы воды и H<sup>+</sup>-ионы; в щелочной среде – только молекулы воды и OH<sup>-</sup>ионы; в нейтральной – только молекулы воды.

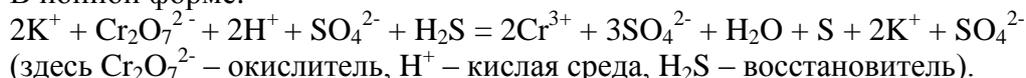
### Баланс атомов кислорода и водорода в окислительно-восстановительных реакциях

Левая часть полуреакции	Среда	В левую часть добавить на 1 атом О	В правую часть добавить
Недостаток О	pH ≤ 7	H <sub>2</sub> O	2H <sup>+</sup>
	pH > 7	2OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
Избыток О	pH < 7	2H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
	pH ≥ 7	H <sub>2</sub> O	2OH <sup>-</sup>

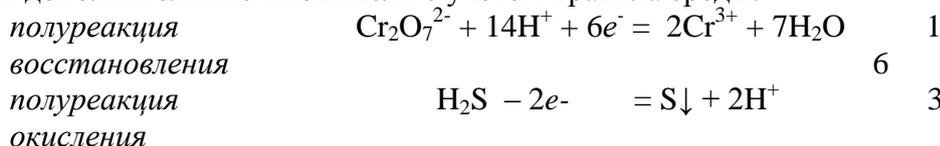
Пример а) (кислая среда)



В ионной форме:



Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учётом правила среды:



Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

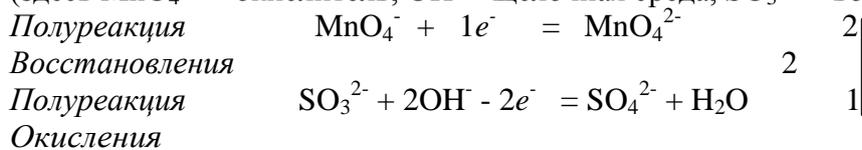
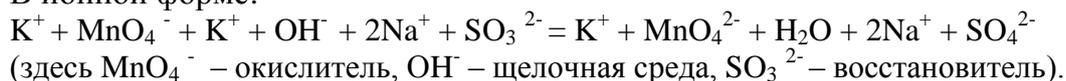
Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 14H<sup>+</sup> + 3H<sub>2</sub>S = 2Cr<sup>3+</sup> + 7H<sub>2</sub>O + 3S↓ + 2H<sup>+</sup>

Сократив подобные члены, получим ионное уравнение, по которому составляют молекулярное уравнение. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 8H<sup>+</sup> + 3H<sub>2</sub>S = 2Cr<sup>3+</sup> + 7H<sub>2</sub>O + 3S↓



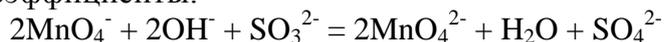
б) (щелочная среда) KMnO<sub>4</sub> + KOH + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> = K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

В ионной форме:

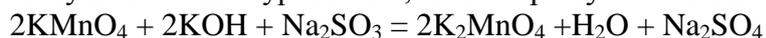


Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.



Получили ионное уравнение, по которому составляют молекулярное.



Молярная масса эквивалента вещества определяется как произведение молярной массы вещества на фактор эквивалентности этого вещества.  $M(f_{\text{экв}(X)}X) = f_{\text{экв}(X)} \cdot M(X)$ . Фактор эквивалентности вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, вычисляется по формуле  $f_{\text{экв}(X)} = 1/n$ , где  $n < 1$  – число электронов, которое отдает или присоединяет одна частица вещества.

#### 4. Факторы, влияющие на протекание ОВР

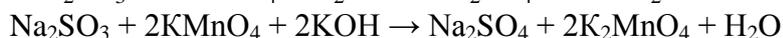
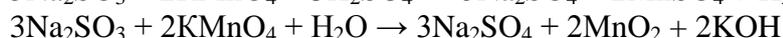
Окислительно-восстановительная реакция протекает в том направлении, в котором осуществляется полуреакция с более высоким значением потенциала. Поэтому факторы, влияющие на величину потенциала, оказывают влияние и на направление протекания ОВР. К таким факторам относятся:

- 1) концентрация иотенциалоиределяющих ионов;
- 2) величина рН раствора;
- 3) температура раствора.

Рассмотрим характер влияния каждого из этих факторов на направление протекания ОВР:

Влияние среды на характер реакций. Будет ли данное соединение окислителем или восстановителем, нередко определяется средой, в которой протекает реакция. От среды зависят продукты взаимодействия одних и тех же реагентов. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Перманганат калия – сильный окислитель, причем наибольшую окислительную активность ионы  $(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4)^-$  проявляют в сильноокислой среде, восстанавливаясь до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , несколько меньшую – в нейтральной, а также в слабоокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до  $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$ , и минимальную – в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до иона  $(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$ . Это объясняется тем, что в кислой среде ионы водорода внедряются в анионы  $(\text{MnO}_4)^-$ , вызывая ослабление связи между атомами марганца и кислорода, и тем самым облегчают действие восстановителя. В нейтральной среде деформация анионов  $(\text{MnO}_4)^-$  значительно меньше, так как поляризующее действие молекул воды гораздо слабее, чем влияние ионов  $\text{H}^+$ . Гидроксид – ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь  $\text{Mn}-\text{O}$ .

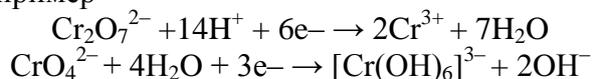
Итак, в сильноокислой среде (концентрация ионов  $\text{H}^+$  велика) связываются все атомы кислорода иона  $(\text{MnO}_4)^-$ , в среде, близкой к нейтральной (концентрация  $\text{H}^+$  незначительна) связывается лишь половина этих атомов, наконец, в сильнощелочной среде (концентрация  $\text{H}^+$  исчезающе мала) ионы  $\text{H}^+$  не могут связать ни одного атома кислорода. Сказанное иллюстрируют реакции:



Отсюда становится понятным, что для проведения реакций в нейтральной среде необходимо использовать активные окислители, а реакции в щелочной среде следует проводить при нагревании с энергичными восстановителями.

Для создания кислой среды обычно используют разбавленную серную кислоту, так как азот-

ная кислота проявляет окислительные свойства, а хлороводородная кислота обладает восстановительными свойствами. Для создания щелочной среды прибавляют раствор NaOH или KOH. Влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции проявляется и в том, что некоторые элементы в одной и той же степени окисления в кислой и щелочной средах образуют соединения различных форм, например



Первая реакция протекает в кислой среде, вторая – в щелочной среде. Между дихромат- и хромат – ионами существует равновесие  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной – вправо, в кислой среде  $\text{Cr}^{3+}$  существует в виде гидратированного катиона, в щелочной – в виде аниона  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородной кислоты, анион с меньшим числом атомов O превращается в анион с большим числом атомов O, катион с небольшим зарядом превращается в анион и т. д.), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях протекание процесса облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются ионы  $\text{OH}^-$ . Наоборот, характерный для атома-окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов O (кислородсодержащий анион трансформируется в бескислородный катион, анион с большим числом атомов O переходит в анион с меньшим числом атомов O и т. д.), облегчается в кислой среде (см. приведенные реакции с  $\text{KMnO}_4$ ).

Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов  $\text{H}^+$  на восстановление больше расхода ионов  $\text{OH}^-$  на окисление. В противоположных случаях целесообразно применение щелочной среды. Если же расход  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов отличается не сильно, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде (см. восстановление  $\text{KMnO}_4$ ).

На течение процессов может оказать влияние не только природа вещества, служащего средой, но и его концентрация. Иногда это влияние усложняется действием температуры. Так, реакция диспропорционирования хлора в щелочном растворе в зависимости от условий протекает по-разному:

при нагревании в концентрированном растворе



в холодном разбавленном растворе  $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

В ряде случаев, меняя среду, можно даже изменить направление процесса. Так, реакция  $3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + 5\text{HI}$  в щелочной среде идет слева направо, а в кислой – справа налево. Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{I}_2$  и  $\text{HIO}_3$ . В сильнокислой среде пероксид водорода окисляет иод согласно уравнению  $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , а в несколько менее кислой среде восстанавливает иодноватую кислоту  $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HIO}_3 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + 5\text{O}_2$

Весьма сложно происходит восстановление азотной кислоты. Состав образующейся смеси продуктов восстановления ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) зависит от природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры.

Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной — только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т.е. способностью вступать в реакции, как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

## 5. Электродные потенциалы и направление ОВР

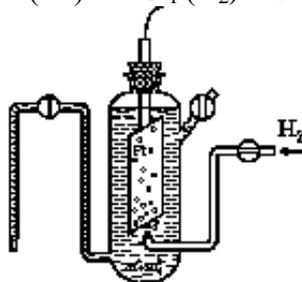
Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ в водных растворах являются значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций. Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела металл–раствор за счет процессов растворения-осаждения металла возникает разность или скачок потенциала, который

зависит от природы металла, концентрации раствора, а также от температуры. Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла. Указанное равновесие выражается уравнением, учитывающим гидратацию иона:

$$\text{Me} + m\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{O})_m + ne^-$$

в растворе            на металле

Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется равновесным электродным потенциалом. Электродный потенциал представляет собой разность потенциалов, возникающую на границе раздела электрод — раствор электролита. Абсолютные значения потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому на практике используются их относительные значения, измеренные по отношению к стандартному водородному полуэлементу ( электроду) (рис. 17), потенциал которого принимают равным нулю:  $\varphi^{\circ}_{298} ( 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 ) = 0$ . Стандартный водородный электрод состоит из сосуда с 1 н. раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением  $P = 101,3$  кПа. На электроде устанавливается равновесие  $2\text{H}^+_{\text{р}} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2 (\text{г})$ . Нулевое значение  $\varphi^{\circ}$  для этого электрода определяется и тем, что  $\Delta G^{\circ}_f (\text{H}^+) = \Delta G^{\circ}_f (\text{H}_2) = 0$ .



**Рис. 17. Стандартный водородный электрод**

Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона (процесс установления равновесия ускоряется, но само состояние равновесия, то есть функции  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ , остается неизменными при постоянной температуре). Потенциалы, определенные относительно стандартного электрода в стандартных условиях ( то есть  $\varphi^{\circ}_{298}$ ) табулированы. Для металлов по химическим данным (Н.Н. Бекетовым), а затем путем измерения  $\varphi^{\circ}_{298}$  установлен ряд активности металлов, который в настоящее время имеет название электрохимический ряд напряжения металлов. Потенциалы, измеренные в стандартных условиях (концентрации ионов равны 1 моль/л, давление водорода равно 101,325 кПа, температура - 25°C) называются стандартными электродными или стандартными окислительно-восстановительными потенциалами и обозначаются символом  $\varphi^{\circ}$  или  $E^{\circ}$ . Их значения используются для характеристики реакций, протекающих в стандартных условиях. Количественной мерой окислительно-восстановительной способности данной сопряженной окислительно-восстановительной пары является величина ее электродного или окислительно-восстановительного потенциала  $\varphi$ , которая зависит от:

- природы окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- температуры.

Если же реакция протекает в других условиях, то для ее описания используются равновесные потенциалы, которые рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}$$

Если в уравнение Нернста подставить числовые значения  $R$  (8,314).  $F$  (96486) и принять температуру равной 298 К. то оно принимает вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}$$

Из уравнения Нернста следует, что величина потенциала зависит от концентраций восстановленной и окисленной форм элемента. Если в реакции принимает участие металл, то величина электродного потенциала зависит лишь от концентрации ионов этого металла (его окисленной формы) в растворе. Концентрация самого металла (восстановленной формы), как величина постоянная, в уравнение Нернста не подставляется. Кроме того, если в полуреакции принимают участие ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , их концентрации также влияют на величину потенциала.

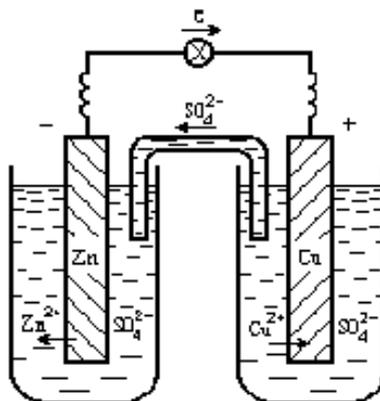
Используя значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, можно выполнить следующие операции:

1. Оценить окислительно-восстановительные свойства соответствующих веществ.
2. Предсказать возможность осуществления реакции в указанном направлении.
3. Определить направление протекания реакции.
4. Выбрать наиболее вероятную реакцию из нескольких возможных.
5. Рассчитать значение константы химического равновесия данной реакции.

Устройство, состоящее из двух электродов, электролиты которых особым образом контактируют друг с другом, а металлические пластинки (или другие конструкционные материалы электродов) соединены проводником электричества, называется гальваническим элементом. Реально скачки потенциала возникают на всех границах раздела фаз, но гальванические элементы, используемые для измерения, составляются таким образом, чтобы вклад потенциалов, кроме тех, которые возникают в самих электродах, был сведен к минимуму. В этом случае электродвижущая сила  $E$  гальванического элемента рассчитывается как разница потенциалов электродов:  $E = \varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{II}}$ , где  $\varphi_{\text{II}}$  - потенциал катода, т.е. электрода, на котором происходит восстановление;  $\varphi_{\text{I}}$  - потенциал анода, т.е. электрода, на котором происходит окисление. Электродвижущая сила, как и потенциалы, измеряется в вольтах.

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное движение электронов – электрический ток.

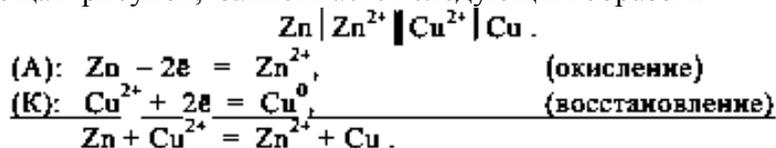
Подробно разберём процессы, протекающие в так называемом медно-цинковом элементе (элементе Даниэля-Якоби (рис.18.)). В нём используется одна из простейших окислительно-восстановительных реакций:  $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ . Более активный по ряду напряжений цинк вытесняет менее активную медь из её соли. В сокращённом ионном виде:  $\text{Cu}^{2+}$  (окислитель) +  $\text{Zn}^0$  (восстановитель) =  $\text{Cu}^0$  (восстановленная форма окислителя) +  $\text{Zn}^{2+}$  (окисленная форма восстановителя). Гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медной и цинковой пластинок, опущенных в растворы своих солей. На поверхности цинковой пластинки устанавливается равновесие  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ , которому соответствует потенциал  $\varphi^0 = -0,76$  В. На поверхности медной пластинки устанавливается равновесие  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$ , которому соответствует равновесный потенциал  $\varphi^0 = +0,34$  В.



**Рис. 18. Медно-цинковый гальванический элемент:**

- 1 – цинковый электрод – анод; 2 – медный электрод – катод;  
3 – ионный ключ- электролит, проводящий ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 4 – электронный проводник**

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка (анод) к меди (катод). В результате этого процесса равновесие на аноде (Zn) сместится вправо и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка (происходит растворение анода). В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет выделение меди на катоде. Устройства, в которых на электродах самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции, в результате которых получается электрическая энергия, называются гальваническими элементами. Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом; другой электрод, на котором осуществляется процесс восстановления, называется катодом. Схема гальванического элемента, заменяющая рисунок, записывается следующим образом:



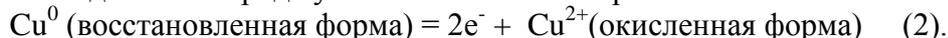
В процессе работы на его поверхности будет выделяться медь; поэтому, если взять, к примеру, электрод из графита, то он всё равно превратится, по сути, в медный.

На цинковом электроде цинк будет переходить в раствор в виде  $\text{Zn}^{2+}$ , выделяющиеся электроны накапливаются на цинковой пластине, которая заряжается отрицательно:



Накопившийся на пластине отрицательный заряд будет притягивать ионы обратно и установится равновесие (1) между электронами и металлическим цинком в объёме электрода и ионами цинка в растворе. То есть первоначально ничтожно малое количество цинка перейдёт в раствор, пластина зарядится отрицательно и дальнейшее растворение прекратится.

На медном электроде установится похожее равновесие:



Но так как медь менее активный по сравнению с цинком металл, то она менее активно будет переходить в раствор и потенциал на медной пластине в состоянии равновесия будет менее отрицательным, чем на цинковом. Поэтому между медным и цинковым электродами возникнет разность потенциалов (электродвижущая сила):

$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,337\text{В} - (-0,763\text{В}) = + 1,100\text{В}$$

Следует отметить, что это напряжение будет наблюдаться только в стандартных условиях - при температуре  $25^\circ\text{C}$  и активной концентрации ионов меди и цинка в растворе по 1 моль/л.

Для условной записи гальванических элементов существует ряд правил.

1. Справа записывается катод, слева - анод, иными словами, электроды записываются слева направо в порядке возрастания потенциала.

2. Вещества, входящие в состав одной фазы, записываются через запятую. При необходимости для растворенных веществ указывается концентрация, а для газообразных — парциальное давление. Например;

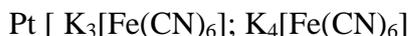
платина, насыщенная водородом при 101 кПа - Pt,  $\text{H}_2 p = 101 \text{ кПа}$ ;

серебро, покрытое слоем хлорида серебра, - Ag, AgCl;

электролит, содержащий хлорид калия, - KCl,  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$ .

3. Границы раздела: проводник I рода - проводник II рода обозначается одной вертикальной чертой. Например, стандартный водородный электрод (платина, насыщенная водородом при 101 кПа, находящаяся в растворе, в котором поддерживается активность ионов водорода, равная 1: Pt,  $\text{H}_2 p = 101 \text{ кПа} | \text{HCl}, a(\text{H}^+) = 1$

Редокс-электрод, состоящий из платины и раствора, содержащего гексацианоферрат(II) калия и гексацианоферрат(III) калия записывается так:



4. Контакт электролитов через солевой мостик, устраняющий диффузионный потенциал, обозначается двойной вертикальной чертой ||. Гальванический элемент, в котором протекает реакция  $\text{Fe}(\text{тв}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{водн}) \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}(\text{водн})$  имеет условную запись:



При работе гальванического элемента электроны перемещаются от анода к катоду, в этом же направлении через солевой мостик перемещаются и катионы; анионы через солевой мостик перемещаются от катода к аноду. В отличие от электролитической ячейки, в которой электрический ток потребляется, в гальваническом элементе, в котором электрический ток образуется, знак катода «+», а знак анода «-».

Стандартные электродные потенциалы – табличные величины. Чем больше стандартный электродный потенциал, тем большей окислительной способностью характеризуется катион металла и тем меньшей восстановительной способностью обладает сам металл. Наоборот, чем меньше стандартный электродный потенциал, тем меньше окислительная способность катиона металла и тем больше восстановительная способность металла.

Пример:  $\varphi^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В}$ ;  $\varphi^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ . Ион серебра является достаточно сильным окислителем (вспомните его применение для обнаружения альдегидов), а цинк – сильный восстановитель.

Положительное значение  $\varphi^0$  имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны легче, чем катион водорода в эталонной паре. Отрицательное значение  $\varphi^0$  имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны труднее, чем  $\text{H}^+$  в эталонной паре. Следовательно, чем больше (т. е. положительнее) значение  $\varphi^0$  данной сопряженной окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены ее окислительные свойства, а восстановительные свойства – соответственно слабее.

Сопоставляя потенциалы сопряженных пар, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, можно заранее определить направление, в котором будет самопроизвольно протекать та или иная реакция. При взаимодействии двух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет **более положительное** значение.

Пример. В реакционной смеси содержатся две сопряженные окислительно-восстановительные пары:  $\text{I}_2, \text{I}^-$ ,  $\varphi^0 (\text{I}_2^0, \text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ ;  $\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ , ( $\varphi^0 (\text{S}^0, \text{H}_2\text{S}^{-2}) = 0,17 \text{ В}$ ).

Так как первая пара содержит более сильный окислитель ( $\text{I}_2$ ), чем вторая пара ( $\text{S}$ ), то в стандартных условиях самопроизвольно пойдет реакция, в которой окислителем будет  $\text{I}_2$ , а восстановителем  $\text{H}_2\text{S}$ :  $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HI} + \text{S}$ .

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции можно также пользоваться величиной ее ЭДС. ЭДС окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях ( $E^0$ ) численно равна разности стандартных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции:  $E^0 = \varphi^0_{\text{ок}} - \varphi^0_{\text{восст}}$ .

Условие самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение ее ЭДС, т. е.  $E^0 = \varphi^0_{\text{ок}} - \varphi^0_{\text{восст}} > 0$

С учетом этого условия для самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции значение  $\varphi$  окислительно-восстановительной пары, выступающей окислителем, должно быть больше  $\varphi$  второй окислительно-восстановительной пары, играющей роль восстановителя в данной реакции. Так, в рассмотренном выше примере:  $E^0 = \varphi^0_{\text{ок}} - \varphi^0_{\text{восст}} = 0,54 - 0,17 = 0,37 \text{ В}$

Если  $E^0 = 0$ , то равновероятно протекание окислительно-восстановительной реакции, как в прямом, так и в обратном направлении, и это является условием возникновения химического равновесия для окислительно-восстановительного процесса. Количественной характеристикой протекания любых обратимых процессов является константа равновесия  $K$ , которая связана с изменением стандартной энергии Гиббса следующим соотношением:  $\Delta G^0 = -2,3RT \lg K$

С другой стороны, изменение стандартной энергии Гиббса связано с ЭДС окислительно-восстановительной реакции соотношением;  $\Delta G^0 = -zFE^0$  где  $F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$ ;  $z$ -число электронов, принимающих участие в элементарном процессе.

Из этих двух уравнений следует:  $E^0 = (2,3RT \lg K)/(zF)$  или  $\lg K = (zFE^0)/(2,3RT)$ .

Пользуясь этими выражениями, можно рассчитать константу равновесия любой окислительно-восстановительной реакции, но реальное значение она будет иметь только для тех реакций,

ЭДС которых менее 0,35 В, так как при больших ЭДС реакции рассматриваются как практически необратимые. Поскольку ЭДС отдельных стадий окислительно-восстановительных реакций, протекающих в живых системах, обычно не превышает 0,35 В ( $|E^\circ| < 0,35 \text{ В}$ ), то большинство из них практически обратимы, причем обратимость процесса выражена тем сильнее, чем величина  $|E^\circ|$  ближе к нулю.

Измерение электродвижущих сил особым образом составленных гальванических элементов лежит в основе одного из физико-химических методов анализа – потенциометрии. Потенциометрия – незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и др.) в биологических жидкостях (крови, спинно-мозговой жидкости и др.) и тканях организма.

Гальванические элементы, используемые в потенциометрии, состоят из измерительного электрода и электрода сравнения. Измерительный электрод должен правильно и воспроизводимо отражать свойства раствора (в частности, активность ионов, концентрации веществ).

Ионно-металлический электрод, представляющий собой металл, опущенный в раствор соли этого металла, функционирует как измерительный электрод. Пример - серебряный электрод  $\text{Ag} | \text{c}(\text{Ag}^+) = x$ .

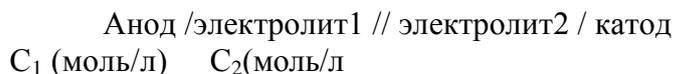
В силу многих причин (взаимодействие с водой, образование оксидных пленок и др.) не все металлы могут быть использованы для изготовления электродов, измеряющих активность их катионов. В этом случае часто используют мембранные электроды, способные давать потенциалы, зависящие от активности ограниченного числа ионов, а в некоторых случаях – только одного типа ионов. Такие электроды называют ионоселективными. Примером ионоселективного электрода является стеклянный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Электроды, приготовленные из специальных сортов стекла, могут быть селективны по отношению к ионам натрия, кальция, серебра и др.

Электроды сравнения должны иметь практически постоянный потенциал. Наиболее употребительными электродами сравнения являются каломельный и хлорсеребряный. Потенциалы этих электродов при разных значениях концентрации внутреннего электролита (0,1 моль/л, 1 моль/л, насыщенный раствор) и при разных температурах приводятся в справочниках. Хлорсеребряный электрод представляет собой покрытую слоем хлорида серебра серебряную проволоку, помещенную в раствор хлорида калия. Если в собранном гальваническом элементе измерительный электрод – катод, то хлорсеребряный электрод функционирует как анод:  $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-, \text{c}(\text{Cl}^-) = \text{const} ||$  измерительный электрод. В нем протекает полуреакция окисления, в ходе которой образующиеся ионы серебра связываются в малорастворимое соединение:  $\text{Ag} - e^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ . Этим предотвращается накопление ионов серебра сверх количества, определяемого растворимостью хлорида серебра в присутствии одноименного иона (постоянство концентрации ионов серебра очень важно, так как от нее зависит потенциал серебряной проволоки, т.е. электрода).

## ЛЕКЦИЯ № 14. “Гальванические элементы. Электролиз”

**Гальванические элементы (ГЭ)** – это химические источники тока одноразового действия. Они состоят из проводников первого рода, проводников второго рода (растворы или расплавы электролитов) и электродов, погруженных в растворы или расплавы электролитов. В ГЭ энергия химической окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрическую.

Простейшая схема гальванического элемента:



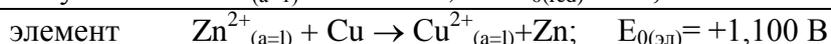
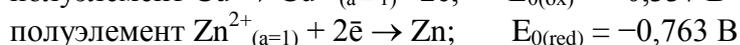
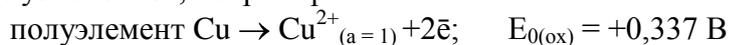
При изучении данной темы надо особое внимание обратить на работу гальванических элементов – важных химических источников электрического тока. Для устройства гальванических элементов и различных вычислений в электрохимии установлены общепринятые правила.

1. Химическое уравнение, описывающее процесс, происходящий в элементе, включает две реакции, протекающие на каждом из электродов. Считают, что реакция окисления всегда про-

исходит на левом электроде, реакция восстановления – на правом, причем это допущение целиком обусловлено способом написания уравнения и совершенно не связано с истинным направлением реакции.

2. Все стандартные полуэлементы или гальванические пары располагают в порядке возрастания их восстановительных потенциалов, определяемых по отношению к стандартному водородному полуэлементу, которому произвольным образом приписывают потенциал 0,0000 В. В стандартных полуэлементах все ионные растворы обладают активностью, равной единице, а все газы имеют давление 1 атм. Жидкости и твердые тела, состоящие из металла или неметалла, находятся в стандартном состоянии и, следовательно, также обладают активностью, равной единице. Стандартные потенциалы приводятся обычно для температуры 25 °С.

3. Для обозначения стандартного потенциала каждого из полуэлементов, так же как и для разности потенциалов полуэлемента, используют символ  $E_0$ : по отношению к левому электроду  $E_0$  означает окислительный потенциал  $E_{0(ox)}$ , а по отношению к правому – восстановительный  $E_{0(red)}$ . Стандартный потенциал гальванического элемента  $E_{эл}$  равен разности двух величин  $E_0$  полуэлементов, например:



$$E_{эл} = E_{0(ox)} - E_{0(red)}.$$

4. Если величина  $E$  элемента оказывается положительной, то это значит, что реакция протекает самопроизвольно в соответствии с написанным уравнением. Величина  $\Delta G$  в этом случае должна быть отрицательной, так как  $\Delta G = -nEF$ . Таким образом, знак потенциала гальванического элемента является вторым критерием самопроизвольного протекания реакции. Если же величина  $E$  элемента отрицательна, то это значит, что реакция протекает самопроизвольно в направлении, обратном написанному. Если мы хотим провести реакцию, для которой характерно отрицательное значение  $E$ , то к элементу следует подключить внешний источник тока с ЭДС, несколько превышающей потенциал гальванического элемента.

При изучении вопросов электролиза следует обратить внимание на то, что процессы раздельного окисления и восстановления протекают на электродах, находящихся в расплаве или растворе электролита, под действием постоянного электрического тока, подводимого от внешнего источника. При электролизе, как и в гальваническом элементе, на аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление. При этом необходимо хорошо разобраться в последовательности разрядки ионов на электродах, уяснить, что такое потенциал разложения и перенапряжения, критический потенциал. Для решения задач по данной теме необходимо изучить законы Фарадея.

**Электролизом** называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор электролита.

При электролизе катод подключается к отрицательному полюсу источника постоянного тока и заряжен отрицательно, анод – к положительному полюсу и заряжен положительно.

Электролиз начинает протекать при внешнем напряжении, равном напряжению разложения электролита  $U_{пр}$ . Напряжение разложения электролита рассчитывается как разность потенциалов выделения веществ на аноде ( $\varphi_a$ ) и катоде ( $\varphi_k$ ):

$$U_{пр} = \varphi_a + \varphi_k.$$

При электролизе большую роль играет электродная поляризация, так как при прохождении тока электродные потенциалы изменяются. Электрохимическую поляризацию, обусловленную замедленностью стадии присоединения или отдачи электрона, называют перенапряжением.

Потенциал выделения вещества  $\varphi_{ик}$  на электроде равен сумме окислительно-восстановительного потенциала электродного процесса  $\varphi_k$  и перенапряжения выделения вещества на электроде  $\eta$ :

$$\varphi_{ик} = \varphi_k + \eta.$$

Перенапряжение  $\eta$  – дополнительное напряжение, которое необходимо, чтобы электролиз протекал с достаточной скоростью. Значение катодной поляризации отрицательно, а анодной – положительно, т. е.  $\eta_k$  – величина *отрицательная*,  $\eta_a$  – *положительная*.

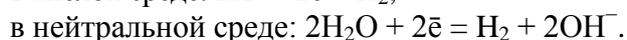
Перенапряжение зависит от вида материала электрода, природы выделяемого вещества, плотности тока (силы тока, приходящейся на единицу поверхности электродов). Перенапряжение выделения твердых веществ относительно невелико и составляет 0,05–0,15 В. Перенапряжение выделения газов на электродах значительно выше. В зависимости от вида материала электрода и плотности тока оно может составлять: для водорода  $\eta = 0,2 - 1,4$  В; для кислорода  $\eta = 0,7 - 1,4$  В.

Из уравнения расчета  $U_{\text{пр}}$  следует, что чем меньше потенциал выделения вещества на аноде  $\varphi_a$  и больше потенциал выделения вещества на катоде  $\varphi_k$ , тем при более низком напряжении начинает протекать процесс электролиза.

*Катодный процесс.* При электролизе на катоде происходит процесс восстановления металлов, находящихся в растворе:



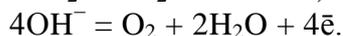
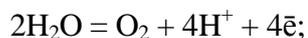
Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается восстановление катиона металла. В водном растворе электролита на катоде может также происходить восстановление ионов водорода или молекул воды по схеме:



Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения составляет  $-(1,2...1,4)$  В. Поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться только катионы тех металлов, для которых  $\varphi > -(1,2...1,4)$  В. Более активные металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, путем электролиза могут быть получены только из расплавов их солей.

*Анодный процесс.* При электролизе на аноде происходит процесс окисления. Если анод является инертным (графит, платина и т. д.), то на аноде окисляются либо анионы кислотных остатков, либо молекулы воды, либо гидроксид-ионы.

Чем меньше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала аниона, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается окисление аниона. В водном растворе на аноде окисление молекул воды или гидроксильных групп протекает по схеме:



Реальный электродный потенциал выделения кислорода из раствора составляет  $+(1,5...1,9)$  В. Поэтому при электролизе водных растворов электролитов на аноде могут окисляться только анионы бескислородных кислот ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и т. д.), для которых потенциалы выделения ниже, чем потенциал кислорода. Анионы кислородных кислот ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т. д.) имеют более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода, и, следовательно, в водных растворах не могут окисляться на аноде.

Если анод изготовлен из металла, ионы которого могут образовывать с электролитами растворимую соль, то при электролизе электролита будет происходить окисление самого металла анода, так как электродный потенциал большинства металлов много меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал аниона электролита, находящегося в растворе, и молекул воды. В этом случае процесс электролиза называется электролизом с активным (растворимым) анодом.

Масса вещества, выделяющегося на электродах или подвергшегося превращению в растворе, рассчитывается исходя из закона электролиза по формуле  $m = (M_{\text{эКВ}}(\text{Me}) \cdot I \cdot t) / F$ , где  $M_{\text{эКВ}}(\text{Me})$  – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;  $I$  – сила тока при электролизе, А;  $t$  – время протекания электролиза, с;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль или 26,8 А · ч /моль ( $1\text{А} \cdot \text{ч} = 3600$  Кл).

Отношение массы вещества, фактически выделившейся на катоде или аноде  $m_{\text{ф}}$ , к теоретически возможной  $m_{\text{т}}$ , называется выходом по току (ВТ):

$$\text{ВТ} = m_{\text{ф}} \cdot 100\% / m_{\text{т}}.$$

## ЛЕКЦИЯ № 15. "Коррозия металлов"

План:

1. Характеристики и сущность коррозионных процессов
2. Классификация коррозионных процессов
3. Методы защиты от коррозии

### 1. Характеристики и сущность коррозионных процессов

Термин коррозия происходит от латинского слова *corrodere*, что означает разъедать, разрушать. **Коррозия** – это самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под химическим воздействием окружающей среды. **Коррозия металлов** – разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды, при котором металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства.

Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из металла и компонентов окружающей (коррозионной) среды. Мерой термодинамической неустойчивости является свободная энергия, освобождаемая при взаимодействии металла с этими компонентами. Но свободная энергия сама по себе ещё не определяет скорость коррозионного процесса, т. е. величину, наиболее важную для оценки коррозионной стойкости металла. В ряде случаев адсорбционные или фазовые слои (плёнки), возникающие на поверхности металла в результате начавшегося коррозионного процесса, образуют настолько плотный и непроницаемый барьер, что коррозия прекращается или очень сильно тормозится. Поэтому в условиях эксплуатации металл, обладающий большим сродством к кислороду, может оказаться не менее, а более стойким (так, свободная энергия образования оксидов хрома и алюминия выше, чем у железа, и по стойкости они часто превосходят железо).

Среда, в которой металл подвергается коррозии (коррозирует) называется коррозионной или *агрессивной средой*. По степени воздействия на металлы коррозионные среды целесообразно разделить на:

- *неагрессивные;*
- *слабоагрессивные;*
- *среднеагрессивные;*
- *сильноагрессивные.*

Для определения степени агрессивности среды при атмосферной коррозии необходимо учитывать условия эксплуатации металлических конструкций зданий и сооружений. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям внутри отапливаемых и неотапливаемых зданий, зданий без стен и постоянно аэрируемых зданий определяется возможностью конденсации влаги, а также температурно-влажностным режимом и концентрацией газов и пыли внутри здания. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям на открытом воздухе, не защищенным от непосредственного попадания атмосферных осадков, определяется климатической зоной и концентрацией газов и пыли в воздухе. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям, которые представлены в таблице 7.

Таким образом, защита металлических конструкций от коррозии определяется агрессивностью условий их эксплуатации. Наиболее надежными защитными системами металлических конструкций являются алюминиевые и цинковые покрытия.

Таблица 7. Классификация степени агрессивности сред

Относительная влажность внутри помещений и характеристика климатической зоны	Степень агрессивности среды в зависимости от условий эксплуатации конструкций		
	на открытом воздухе	внутри зданий	
		в условиях периодической конденсации влаги	без конденсации влаги
60 % сухая	слабая слабая средняя сильная	неагрессивная слабая средняя средняя	неагрессивная неагрессивная слабая средняя
61-75% нормальная	слабая средняя средняя сильная	слабая средняя средняя сильная	неагрессивная неагрессивная слабая средняя
более 75% влажная	средняя средняя сильная сильная	слабая средняя сильная сильная	слабая средняя средняя средняя

Скорость коррозии металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях определяется комплексным воздействием ряда факторов:

- наличием на поверхности фазовых и адсорбционных пленок влаги,
- загрязненностью воздуха коррозионно-агрессивными веществами,
- изменением температуры воздуха и металла,
- образованием продуктов коррозии и так далее.

Оценка и расчет скорости коррозии должны основываться на учете продолжительности и материальном коррозионном эффекте действия на металл наиболее агрессивных факторов.

В зависимости от факторов, влияющих на скорость коррозии, учитывают условия эксплуатации металлов, подвергаемых атмосферной коррозии:

- закрытые помещения с внутренними источниками тепла и влаги
- закрытые помещения без внутренних источников тепла и влаги
- открытая атмосфера.

## 2. Классификация коррозионных процессов

Большинство металлов (кроме золота, серебра, платины, меди) встречаются в природе в ионном состоянии: оксиды, сульфиды, карбонаты и так далее и называются обычно рудами. Ионное состояние более выгодно, оно характеризуется меньшей внутренней энергией. Это заметно при получении металлов из руд и их коррозии. Поглощенная энергия при восстановлении металла из соединений свидетельствует о том, что свободный металл обладает более высокой энергией, чем металлическое соединение. Это приводит к тому, что металл, находящийся в контакте с коррозионно-активной средой стремится перейти в энергетически выгодное состояние с меньшим запасом энергии. Первопричиной коррозии металла является термодинамическая неустойчивость металлов в заданной среде.

Любой коррозионный процесс является многостадийным:

- подвод коррозионной среды или отдельных ее компонентов к поверхности металла;
- взаимодействие среды с металлом;
- полный или частичный отвод продуктов от поверхности металла. Коррозионные процессы классифицируют:

а) по виду (геометрическому характеру) коррозионных разрушений на поверхности или в объеме металла,

- б) по механизму реакций взаимодействия металла со средой (химическая и электрохимическая коррозия),
- в) по типу коррозионной среды,
- г) по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

**По виду (геометрическому характеру) разрушений** коррозия бывает сплошной и местной. При равномерном распределении коррозионных разрушений по всей поверхности металла коррозию называют *равномерной* или *сплошной*. Она не представляет собой опасности для конструкций и аппаратов, особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм. Её последствия могут быть сравнительно легко учтены. Сплошную коррозию делят на равномерную и неравномерную в зависимости от того, одинакова ли глубина коррозионного разрушения на разных участках. Если же значительная часть поверхности металла свободна от коррозии и последняя сосредоточена на отдельных участках, то ее называют *местной*. Она гораздо опаснее, хотя потери металла могут быть и небольшими. Её опасность состоит в том, что, снижая прочность отдельных участков, она резко уменьшает надёжность конструкций, сооружений, аппаратов. Местной коррозии благоприятствуют морская вода, растворы солей, в частности галогенидных: хлорид натрия, кальция, магния. Особенно большие неприятности связаны с хлоридом натрия, который разбрасывают в зимнее время на дорогах и тротуарах для удаления снега и льда. В присутствии солей они плавятся, и образующиеся растворы стекают в канализационные трубы. Соли являются активаторами коррозии и приводят к ускоренному разрушению металлов, в частности транспортных средств и подземных коммуникаций.

При местной коррозии поражения локальны и оставляют практически незатронутой значительную (иногда подавляющую) часть поверхности. В зависимости от степени локализации различают коррозионные пятна, язвы и точки (питтинг). Точечные поражения могут дать начало подповерхностной коррозии, распространяющейся в стороны под очень тонким (например, наклёпанным) слоем металла, который затем вздувается пузырями или шелушится. Наиболее опасные виды местной коррозии – межкристаллитная (интеркристаллитная), которая, не разрушая зёрен металла, продвигается вглубь по их менее стойким границам, и транскристаллитная, рассекающая металл трещиной прямо через зёрна. Почти не оставляя видимых следов на поверхности, эти поражения могут приводить к полной потере прочности и разрушению детали или конструкции. Близка к ним по характеру ножевая коррозия, словно ножом разрезающая металл вдоль сварного шва при эксплуатации некоторых сплавов в особо агрессивных растворах. Иногда специально выделяют поверхностную нитевидную коррозию, развивающуюся, например, под неметаллическими покрытиями, и послойную коррозию идущую преимущественно в направлении пластической деформации. Специфична избирательная коррозия, при которой в сплаве могут избирательно растворяться даже отдельные компоненты твёрдых растворов (например, обесцинкование латуней). Коррозионное растрескивание возникает при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и механических напряжений. В металле появляются трещины транскристаллитного характера, которые часто приводят к полному разрушению изделий.

**По механизму коррозионного процесса** различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую. Строго отделить один вид от другого трудно, а иногда и невозможно.

Под *химической коррозией* подразумевают взаимодействие металлической поверхности с окружающей средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических (электродных) процессов на границе фаз. Она основана на реакции между металлом и агрессивным реагентом. Этот вид коррозии протекает в основном равномерно по всей поверхности металла. В связи с этим химическая коррозия менее опасна, чем электрохимическая.

Примером химической коррозии служат ржавление железа и покрытие патиной бронзы. В промышленном производстве металлы нередко нагреваются до высоких температур. В таких условиях химическая коррозия ускоряется. Многие знают, что на прокатке раскаленных кусков металла образуется окалина. Это типичный продукт химической коррозии. Установлено, что

коррозии железа способствует наличие в нём серы. Античные предметы, изготовленные из железа, устойчивы к коррозии именно благодаря низкому содержанию в этом железе серы. Сера в железе обычно содержится в виде сульфидов FeS и других. В процессе коррозии сульфиды разлагаются с выделением сероводорода  $H_2S$ , который является катализатором коррозии железа.

Механизм химической коррозии сводится к реактивной диффузии атомов или ионов металла сквозь постепенно утолщающуюся пленку продуктов коррозии (например, окарины) и встречной диффузии атомов или ионов кислорода. По современным воззрениям этот процесс имеет ионно-электронный механизм, аналогичный процессам электропроводности в ионных кристаллах. Особенно разнообразные процессы химической коррозии встречаются в различных производствах. В атмосфере водорода, метана и других углеводородов, оксида углерода (II), сероводорода, хлора, в среде кислот, а также в расплавах солей и других веществ протекают специфические реакции с вовлечением материала аппаратов и агрегатов, в которых осуществляется химический процесс. Задача специалистов при конструировании реактора – подобрать металл или сплав, который был бы наиболее устойчив к компонентам химического процесса. Практически наиболее важным видом химической коррозии является взаимодействие металла при высоких температурах с кислородом и другими газообразными активными средами ( $H_2S$ ,  $SO_2$ , галогены, водяные пары, CO). Подобные процессы химической коррозии металлов при повышенных температурах носят также название *газовой коррозии*. Многие ответственные детали инженерных конструкций сильно разрушаются от газовой коррозии (лопатки газовых турбин, сопла ракетных двигателей, элементы электронагревателей, колосники, арматура печей). Большие потери от газовой коррозии (угар металла) несет металлургическая промышленность. Стойкость против газовой коррозии повышается при введении в состав сплава различных добавок (хрома, алюминия, кремния). Добавки алюминия, бериллия и магния к меди повышают ее сопротивление газовой коррозии в окислительных средах. Для защиты железных и стальных изделий от газовой коррозии поверхность изделия покрывают алюминием (алитирование).

Под *электрохимической коррозией* подразумевают процесс взаимодействия металлов с электролитами в виде водных растворов, реже с неводными электролитами, например, с некоторыми органическими электропроводными соединениями или безводными расплавами солей при повышенных температурах. Сложность этого процесса заключается в том, что на одной и той же поверхности происходят одновременно два процесса, противоположные по своему химическому смыслу: окисление металла и восстановление окислителя. Оба процесса должны протекать сопряженно, чтобы сохранялось равенство числа электронов, отдаваемых металлом и присоединяющихся к окислителю в единицу времени. Только в этом случае может наступить стационарное состояние. По такому принципу протекают, например, взаимодействие металла с кислотами:  $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

Электрохимическая коррозия часто связана с наличием в металле случайных примесей или специально введенных легирующих добавок.

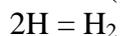
Многие химики в своё время были озадачены тем, что иногда реакция  $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$  не протекает. Было выяснено, что в такой ситуации в раствор нужно добавить немного сульфата меди (II) (медного купороса). В этом случае на поверхности цинка выделится медь

$CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$  и водород начнёт бурно выделяться. При объяснении данного явления в 1830 году швейцарским химиком А. де-ля Ривом была создана первая электрохимическая теория коррозии.

В 1800 году, вскоре после открытия итальянцем Л. Гальвани электрохимического явления, его соотечественник А. Вольта сконструировал источник электрического тока – гальванический элемент, что открыло человечеству эру электричества. В одном из вариантов источник состоял из чередующихся медных и цинковых дисков, разделенных пористым материалом и пропитанных раствором соли. В зависимости от числа дисков получается ток различной силы. При осаждении на поверхности цинка металлической меди получается короткозамкнутый элемент. В нём цинк является анодом, а медь – катодом. Поскольку медь находится в контакте с цинком и оба эти металла окружены раствором электролита, гальванический элемент является “включен-

ным". Цинк в виде иона  $Zn^{2+}$  переходит в раствор серной кислоты, а оставшиеся от каждого атома два электрона перетекают на более электроположительный металл – медь:  $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

К медному аноду подходят ионы водорода, принимают электроны и превращаются в атомы водорода, а затем и в молекулы водорода:



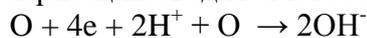
Таким образом, потоки движения ионов разделены и при избытке кислоты процесс протекает до тех пор, пока не растворится весь цинк.

Сущность первой электрохимической теории состояла в том, что примеси в металлах создают микрогальванические элементы, в которых происходит перетекание электронов от анодных участков к катодным. Поскольку катодный и анодный процессы разделены на поверхности, то разделены и противоположные потоки ионов, атомов и молекул. Разделенные потоки не мешают друг другу, и по этой причине процесс коррозии протекает быстрее, чем в случае микрогальванических элементов.

Процессы электрохимической коррозии протекают по законам электрохимической кинетики, когда общая реакция взаимодействия может быть разделена на следующие, в значительной степени самостоятельные, электродные процессы:

- *анодный процесс* - переход металла в раствор в виде ионов (в водных растворах, обычно гидратированных) с оставлением эквивалентного количества электронов в металле;
- *катодный процесс* - ассимиляция появившихся в металле избыточных электронов деполаризаторами.

Различают коррозию с водородной, кислородной или окислительной деполаризацией. При наличии в растворе газообразного кислорода и невозможностью протекания процесса коррозии с водородной деполаризацией основную роль деполаризатора исполняет кислород. Коррозионные процессы, у которых катодная деполаризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют процессами коррозии металлов с *кислородной деполаризацией*. Это наиболее распространенный тип коррозии металла в воде, в нейтральных и даже в слабокислых солевых растворах, в морской воде, в земле, в атмосфере воздуха. Общая схема кислородной деполаризации сводится к восстановлению молекулярного кислорода до иона гидроксида:



Коррозия металла с кислородной деполаризацией в большинстве случаев происходит в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление кислорода в которой равно 0,21 атм.

Каждый процесс с кислородной деполаризацией включает следующие последовательные стадии:

- Растворение кислорода в электролите.
- Транспортировка растворенного кислорода в растворе электролита.
- Перенос кислорода в результате движения электролита.
- Перенос кислорода в диффузионном слое электролита или в пленке продуктов коррозии металла к катодным участкам поверхности.
- Ионизация кислорода.

В реальных условиях коррозии металла наиболее затрудненными стадиями процесса являются:

- Реакция ионизации кислорода на катоде. Возникающую при этом поляризацию называют перенапряжением кислорода. Говорят, что процесс идет с кинетическим контролем.
- Диффузия кислорода к катоду, либо перенапряжение диффузии. В этом случае, говорят, что процесс идет с диффузионным контролем.

Возможны случаи, когда обе стадии – ионизация кислорода и диффузия кислорода оказывают влияние на процесс. Тогда говорят, о кинетически-диффузионном контроле.

В настоящее время теории электрохимической коррозии выглядят гораздо более совершенными. Они основаны на многочисленных экспериментальных фактах и выражены в математи-

ческой форме. Различают следующие *типы электрохимической коррозии*, имеющие наиболее важное практическое значение.

### 1. Коррозия в электролитах.

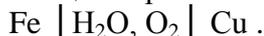
К этому типу относятся коррозия в природных водах (морской и пресной), а также различные виды коррозии в жидких средах.

Электрохимическая коррозия протекает по двум различным механизмам и подразделяется на два типа: гальванокоррозию и электрокоррозию.

В практике часто имеют дело с контактом двух различных металлов. При наличии электролита в месте контакта самопроизвольно возникает коррозионный гальванический элемент. При гальванокоррозии различают атмосферную коррозию (коррозию металла в нейтральной среде в присутствии кислорода) и коррозию в кислой среде (как в присутствии, так и в отсутствии кислорода).

Рассмотрим, например, коррозию железа, контактирующего с медью, в различных условиях.

Атмосферная коррозия. Схема возникающего при этом коррозионного элемента следующая:

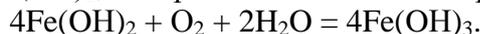


В таком элементе Fe - анод, а Cu - катод, так как  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ . На аноде протекает процесс:  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ ,

а на катоде –  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{OH}^-$  (кислородная деполяризация).

Суммарная реакция:  $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Продуктом коррозии является  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который окисляется кислородом воздуха до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



### Коррозия в нейтральной среде.

Схема коррозионного элемента:



Процесс на аноде:  $\text{Fe} - 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}$ . Процесс на катоде:



Суммарная реакция:  $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$ .

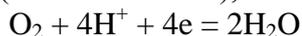
Продуктом коррозии, как и в первом случае, является  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который, по вышеуказанной реакции, превращается в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### Коррозия в растворе серной кислоты с растворенным кислородом.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает тот же процесс ( $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ ), а на катоде -



Суммарная реакция:  $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Продуктом коррозии является соль  $\text{FeSO}_4$

### Коррозия в растворе хлороводородной кислоты.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает процесс:  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ , на катоде –  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ .

Суммарная реакция:  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ .

Продуктом коррозии является соль  $\text{FeCl}_2$ .

### 2. Почвенная (грунтовая, подземная) коррозия.

При этом типе электрохимической коррозии воздействие на металл грунта, который в коррозионном отношении должен рассматриваться как своеобразный электролит. Характерной особенностью подземной электрохимической коррозии является большое различие в скорости доставки кислорода (основной деполяризатор) к поверхности подземных конструкций в разных почвах (в десятки тысяч раз). Значительную роль при коррозии в почве играет образование и функционирование макрокоррозионных пар вследствие неравномерной аэрации отдельных участков конструкции, а также наличие в земле блуждающих токов. В ряде случаев на скорость электрохимической коррозии в подземных условиях оказывает существенное влияние также развитие биологических процессов в почве.

3. *Атмосферная коррозия* - коррозия металлов в условиях атмосферы, а также любого влажного газа; наблюдается под конденсационными видимыми слоями влаги на поверхности металла (*мокрая атмосферная коррозия*) или под тончайшими невидимыми адсорбционными слоями влаги (*влажная атмосферная коррозия*). Особенностью атмосферной коррозии является сильная зависимость ее скорости и механизма от толщины слоя влаги на поверхности металла или степени увлажнения образовавшихся продуктов коррозии.

4. *Коррозия в условиях механического воздействия*. Этому типу разрушения подвергаются многочисленные инженерные сооружения, работающие как в жидких электролитах, так и в атмосферных и подземных условиях.

Наиболее типичными видами подобного разрушения являются:

- Коррозионное растрескивание: при этом характерно образование трещин, которые могут распространяться не только межкристалльно, но также и транскристалльно. Примером подобного разрушения является щелочная хрупкость котлов, сезонное растрескивание латуней, а также растрескивание некоторых конструкционных высокопрочных сплавов.

- Коррозионная усталость, вызываемая воздействием коррозионной среды и знакопеременных или пульсирующих механических напряжений. Этот вид разрушения также характеризуется образованием меж- и транскристаллитных трещин. Разрушения металлов от коррозионной усталости встречаются при эксплуатации различных инженерных конструкций (валов гребных винтов, рессор автомобилей, канатов, штанг глубинных насосов, охлаждаемых валков прокатных станов и др.).

- Коррозионная кавитация, являющаяся обычно следствием энергичного механического воздействия коррозионной среды на поверхность металла. Подобное коррозионно-механическое воздействие может приводить к весьма сильным местным разрушениям металлических конструкций (например, для гребных винтов морских судов). Механизм разрушения от коррозионной кавитации близок к разрушению от поверхностной коррозионной усталости.

- Коррозионная эрозия, вызываемая механическим истирающим воздействием другого твердого тела при наличии коррозионной среды или непосредственным истирающим действием самой коррозионной среды. Это явление иногда называют также коррозионным истиранием или фреттинг-коррозией.

#### ***По типу коррозионной среды.***

В зависимости от характера среды различают:

- а) кислотную;
- б) щелочную;
- в) солевую;
- г) морскую коррозию.

По условиям воздействия жидкой среды на металл этот тип коррозии также характеризуется как:

- коррозия при полном погружении;
- при неполном погружении;
- при переменном погружении.

Каждый из этих подтипов имеет свои характерные особенности.

Некоторые коррозионные среды и вызываемые ими разрушения столь характерны, что по названию этих сред классифицируются и протекающие в них коррозионные процессы. Так, выделяют газовую коррозию, т. е. химическую коррозию под действием горячих газов (при температуре много выше точки росы). Характерны некоторые случаи электрохимической коррозии (преимущественно с катодным восстановлением кислорода) в природных средах: атмосферная – в чистом или загрязнённом воздухе при влажности, достаточной для образования на поверхности металла плёнки электролита (особенно в присутствии агрессивных газов, например  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , или аэрозолей кислот, солей и т. п.); морская – под действием морской воды и подземная – в грунтах и почвах.

Коррозия под напряжением развивается в зоне действия растягивающих или изгибающих механических нагрузок, а также остаточных деформаций или термических напряжений и, как правило, ведёт к транскристаллитному коррозионному растрескиванию, которому подвержены, например, стальные тросы и пружины в атмосферных условиях, углеродистые и нержавеющие стали в паросиловых установках, высокопрочные титановые сплавы в морской воде и т. д. При знакопеременных нагрузках может проявляться коррозионная усталость, выражающаяся в более или менее резком понижении предела усталости металла в присутствии коррозионной среды.

Утечка электрического тока через границу металла с агрессивной средой вызывает в зависимости от характера и направления утечки дополнительные анодные и катодные реакции, могущие прямо или косвенно вести к ускоренному местному или общему разрушению металла – коррозия блуждающим током. Сходные разрушения, локализуемые вблизи контакта, может вызвать соприкосновение в электролите двух разнородных металлов, образующих замкнутый гальванический элемент, – контактная коррозия. В узких зазорах между деталями, а также под отставшим покрытием или наростом, куда проникает электролит, но затруднён доступ кислорода, необходимого для пассивации металла, может развиваться щелевая коррозия, при которой растворение металла в основном происходит в щели, а катодные реакции частично протекают рядом с ней на открытой поверхности.

Принято выделять также биологическую коррозию, идущую под влиянием продуктов жизнедеятельности бактерий и других организмов, и радиационную коррозию – при воздействии радиоактивного излучения.

#### **Количественная оценка коррозии**

Скорость общей коррозии оценивают по убыли металла с единицы площади ( $K$ ), например в  $г/м^2 \times ч$ , или по скорости проникновения  $K$ , т. е. по одностороннему уменьшению толщины нетронутого металла ( $\Pi$ ), например в мм/год. При равномерной коррозии  $\Pi = 8,75K/\rho$ , где  $\rho$  – плотность металла в  $г/см^3$ . При неравномерной и местной коррозии оценивается максимальное проникновение. По ГОСТу 13819-68 установлена 10-балльная шкала общей коррозионной стойкости (табл. 8). В особых случаях коррозия может оцениваться и по другим показателям (потеря механической прочности и пластичности, рост электрического сопротивления, уменьшение отражательной способности и т. д.), которые выбираются в соответствии с видом коррозии и назначением изделия или конструкции.

При подборе материалов, стойких к воздействию различных агрессивных сред в тех или иных конкретных условиях, пользуются справочными таблицами коррозионной и химической стойкости материалов или проводят лабораторные и натурные (непосредственно на месте и в условиях будущего применения) коррозионные испытания образцов, а также целых полупромышленных узлов и аппаратов.

**Таблица 8. Классификация металлов по коррозионной стойкости (ГОСТ-13819)**  
10-балльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов

№ п/п	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	от 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	от 0,005 до 0,01	3
		от 0,01 до 0,05	4
		от 0,05 до 0,1	5
4	Понижено стойкие	от 0,1 до 0,5	6
		от 0,5 до 1,0	7
5	Малостойкие	от 1,0 до 5,0	8
		от 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	свыше 10,0	10

Для оценки скорости коррозии используют также и другие показатели.

#### **Весовой показатель**

$$K_m = \frac{\Delta m}{tS}, \text{ г/м}^2 \text{ ч};$$

где  $\Delta m$  - масса металла, разрушенного за время коррозии, г;  $t$  - время коррозии, ч;  $S$  - поверхность корродирующего металла, м<sup>2</sup>.

#### **Объемный показатель коррозии**

$$K_v = \frac{V_r}{tS}, \text{ см}^3/\text{м}^2\text{ч};$$

где  $V_r$  - объем поглощенного или выделившегося с поверхности металла газа за время коррозии, см<sup>3</sup>.

Весовой показатель коррозии связан с объемным показателем коррозии, следующим уравнением:

$$K_v = \frac{K_m \cdot V_{\text{эКВ}}(\text{газа})}{M_{\text{эКВ}}(\text{Ме})}, \text{ см}^3/\text{м}^2\text{ч};$$

где  $M_{\text{эКВ}}(\text{Ме})$  - молярная масса эквивалента металла;  $V_{\text{эКВ}}(\text{газа})$  - объем эквивалента поглощенного или выделившегося газа (см<sup>3</sup>/моль).

#### **Токовый показатель коррозии**

$$i_{\text{кор}} = \frac{K_m \cdot F \cdot V \cdot 1000}{M_{\text{ме}}}, \text{ мА/м}^2;$$

где  $V$  - валентность корродирующего металла;  $F$  - постоянная Фарадея, равная 26,8 А\*ч/моль;  $M_{\text{ме}}$  - молярная масса атомов металла, г/моль.

#### **Глубинный показатель коррозии**

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho}, \text{ мм/год};$$

где  $\rho$  - плотность корродирующего металла г/см<sup>3</sup>.

Во всех случаях отрицательный весовой показатель необходимо брать в г/м \*ч.

### **3. Методы защиты от коррозии**

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами и, прежде всего, легкоплавким оловом. В трудах древнегреческого историка Геродота (V век до нашей эры) уже имеется упоминание о применении олова для защиты железа от коррозии. Задачей химиков было и остается выяснение сущности явлений коррозии, разработка мер, препятствующих или замедляющих её протекание. Коррозия металлов осуществляется в соответствии с законами природы и поэтому ее нельзя полностью устранить, а можно лишь замедлить.

В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяются различные методы защиты. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в данном конкретном случае. Современная защита металлов от коррозии базируется на следующих методах: повышение химического сопротивления конструкционных материалов, изоляция поверхности металла от агрессивной среды, понижение агрессивности производственной среды, снижение коррозии наложением внешнего тока (электрохимическая защита). Эти методы можно разделить на две группы. Первые два метода обычно реализуются до начала производственной эксплуатации металлоизделия (выбор конструкционных материалов и их сочетаний еще на стадии проектирования и изготовления изделия, нанесение на него гальванических и иных защитных покрытий). Последние два метода, напротив, могут быть осуществлены только в ходе эксплуатации металлоизделия (пропускание тока для достижения защитного потенциала, введение в технологическую среду специальных добавок-ингибиторов) и не связаны с какой-либо предварительной обработкой до начала использования. При применении первых двух методов не могут быть изменены состав сталей и природа защитных покрытий данного металлоизделия при

непрерывной его работе в условиях меняющейся агрессивности среды. Вторая группа методов позволяет при необходимости создавать новые режимы защиты, обеспечивающие наименьшую коррозию изделия при изменении условий их эксплуатации. Например, на разных участках трубопровода в зависимости от агрессивности почвы можно поддерживать различные плотности катодного тока или для разных сортов нефти, прокачиваемой через трубы данного состава, использовать разные ингибиторы.

Различают следующие методы защиты металлов от коррозии:

- Электрохимическая защита
- Легирование
- Защитные пленки
- Грунтовки и фосфатирование
- Силикатные покрытия
- Цементные покрытия
- Покрытия металлами
- Ингибиторы

### *Электрохимическая защита*

Электрохимическая защита основана на том, что, сдвигая потенциал металла пропусканием внешнего тока, можно изменять скорость его коррозии. При пропускании через корродирующий металл внешнего катодного тока потенциал его сдвигается в отрицательную сторону и принимает новое значение. Скорость коррозии металла, определяемая соответствующим током на прямой ионизации металла при этом новом значении потенциала. Причем часть этого тока идет на подавление анодной реакции ионизации металла (то есть его коррозии), а другая часть - на ускорение катодного процесса. Увеличение внешнего катодного тока до определенной величины, обеспечивающей достижение равновесного потенциала корродирующего металла, полностью подавляет коррозионный процесс. В кислой среде основная часть пропускаемого внешнего тока идет на ускорение выделения водорода. Для кислых сред такой метод защиты малоэффективен и даже несколько рискован, так как, во-первых, значительная часть тока уходит не на подавление коррозии, а на выделение водорода, а во-вторых, интенсивное выделение водорода на поверхности металла может привести к его наводороживанию (растворению водорода в металле) и как следствие этого - ухудшению его механических свойств, отслаиванию защитных покрытий и т.д. Однако для наиболее распространенного вида коррозии металлов с кислородной деполяризацией в условиях ограниченного доступа кислорода наложение внешнего катодного тока эффективно для предотвращения коррозии. Этот способ также эффективен при коррозии металлов, когда отсутствует поляризация анодных участков.

*Катодная защита.* Электрохимическая защита, основанная на наложении катодного тока, носит название катодной. Она реализуется в производственных условиях в двух вариантах. В первом необходимый сдвиг потенциала обеспечивается подключением защищаемого изделия в качестве катода к внешнему источнику тока. В качестве анода используются вспомогательные инертные электроды. Так защищают буровые платформы, сварные металлические основания, подземные трубопроводы. Катодная защита эффективно используется для подавления не только общей коррозии, но и ее различных видов, например для предотвращения питтинговой коррозии нержавеющей стали и алюминия, коррозионного растрескивания под напряжением латуны и магния, межкристаллитной коррозии нержавеющей стали. Другой вариант этого вида защиты - протекторная или гальваническая катодная защита. В этом случае катодная поляризация металлоизделия достигается за счет контакта его с более электроотрицательным металлом. Последний в паре с защищенным металлом выступает в роли анода. Его электрохимическое растворение обеспечивает протекание катодного тока через защищаемый металл. Сам же анод (обычно это магний, цинк, алюминий и их сплавы) постепенно полностью разрушается. Этот вид защиты используют для сравнительно небольших конструкций или дополнительно покрытых изоляцией металлообъектов (например, трубопроводы) с низким потреблением тока. Указанная защита эффективна. С помощью одного магниевых анода защищают до 8 км трубопро-

вода с покрытием, без него - всего 30 м. Протекторная защита широко распространена, например в США на производство протекторов ежегодно расходуется около 11,5 млн кг алюминия.

*Анодная защита.* Сдвиг потенциала коррозионной системы в положительную сторону до значения потенциала металла, так же как и в случае наложения катодного тока, приводит к снижению скорости коррозии. Это потребует наложения внешнего анодного тока, часть которого пойдет на подавление катодной реакции, а другая часть - на ускорение реакции ионизации металла. Хотя скорость коррозии и уменьшается, однако общая скорость растворения металла возрастает. По этим причинам нельзя использовать наложение анодного тока для защиты от коррозии активно растворяющихся металлов.

Однако многие металлы, прежде всего с незавершенными d-электронными слоями, при смещении потенциала от величины  $E_{кор}$  до  $E^{+n}$  переходят в пассивное состояние, которому отвечает резкое торможение реакции ионизации. При этом ток растворения металла падает в десятки раз. Плотность внешнего анодного тока, который необходим для перевода металла в пассивное состояние, обычно довольно велика. Когда же металл перешел в пассивное состояние, его поддержание требует дальнейшего наложения внешнего тока, незначительного по величине, что делает анодную защиту высокоэффективным методом борьбы с коррозией металлов. Например, для начала пассивации нержавеющей стали в 66%-ном растворе  $H_2SO_4$  при комнатной температуре ( $t = 24^\circ C$ ) необходим анодный ток плотностью  $I = 6 A/m^2$ , а для дальнейшего поддержания пассивного состояния - всего  $10-3 A/m^2$ . Токи анодной защиты обычно много меньше, чем соответствующие токи катодной защиты.

Необходимо подчеркнуть, что анодная защита применима для борьбы с коррозией только легко пассивирующихся металлов при анодной поляризации (Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, Zr) и неприменима для таких металлов, как Zn, Cu, Cd, Ag. Очень важно, чтобы в растворе не было веществ-депассиваторов в количествах, способных вывести металл из пассивного состояния, например ионов  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ . Вывод металла из пассивного состояния и дальнейшее его растворение при ранее заданном потенциале анодной защиты приведут к резкому возрастанию скорости ионизации металла и к быстрому выходу из строя анодно-поляризованного оборудования.

*Электродренаж.* К электрохимическим методам борьбы с коррозией можно отнести и защиту от разрушения конструкций блуждающими токами - электродренаж. Блуждающие токи возникают вследствие утечки из электрических цепей части тока в почву или водные растворы, где они попадают на металлические конструкции. В местах выхода тока из этих конструкций вновь в почву или воду возникает анодное растворение металла или, как принято обычно говорить, коррозия под действием блуждающих токов. Такие зоны разрушения металлов под действием блуждающих токов особенно часто наблюдаются в районах наземного электрического транспорта (трамвайные линии, железнодорожный транспорт на электрической тяге). Одним из способов устранения такой коррозии является соединение металлическим проводником участка  $A'$  конструкции  $A$ , с которого стекает блуждающий ток, с рельсом  $B$ . При большом расстоянии между  $A'$  и  $B$ , когда электродренаж, трудно реализовать, то рядом с  $A$  закапывают дополнительный чугунный анод  $C$ , который соединяют с  $A'$  металлическим проводником. В этом случае под действием блуждающего тока растворяется именно анод  $C$ , и коррозия основной конструкции в зоне  $A'$  будет полностью прекращена. Блуждающие токи растворяют металл на анодных участках в соответствии с законом Фарадея. Эти токи могут достигать несколько ампер, что должно приводить к большим коррозионным разрушениям. Например, прохождение анодного тока в течение одного года силой в 1А вызовет растворение железа - 9,1 кг, цинка - 10,7, свинца - 33,4 кг. При осуществлении электродренажа важно правильно определить анодные зоны  $A'$ , при ошибочном соединении вместо них катодных зон  $A''$  металлическим проводником с  $B$  коррозия подземного сооружения резко возрастет на участке  $A'$  экономической целесообразностью.

### *Легирование*

Имеется способ уменьшения коррозии металлов, который строго нельзя отнести к защите. Этим способом является получение сплавов, которое называется *легирование*. В настоящее время создано большое число нержавеющей сталей путем присадок к железу никеля, хрома, ко-

бальта и др. Такие стали, действительно, не покрываются ржавчиной, но их поверхностная коррозия имеет место, хотя и с малой скоростью. Оказалось, что при использовании легирующих добавок коррозионная стойкость меняется скачкообразно. Установлено правило, названное правилом Таммана, согласно которому резкое повышение устойчивости к коррозии железа наблюдается при введении легирующей добавки в количестве 1/8 атомной доли, то есть один атом легирующей добавки приходится на восемь атомов железа. Считается, что при таком соотношении атомов происходит их упорядоченное расположение в кристаллической решетке твердого раствора, что и затрудняет коррозию.

### ***Защитные пленки***

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность *защитных пленок*: лака, краски, эмали, других металлов. Лакокрасочные покрытия наиболее доступны для широкого круга людей. Лаки и краски обладают низкой газо- и паропроницаемостью, водоотталкивающими свойствами, поэтому они препятствуют доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов. Покрытие поверхности металла лакокрасочным слоем не исключает коррозию, а служит для нее лишь преградой, а значит, лишь тормозит процесс коррозии. Именно поэтому важное значение имеет качество покрытия – толщина слоя, пористость, равномерность, проницаемость, способность набухать в воде, прочность сцепления (адгезия). Качество покрытия зависит от тщательности подготовки поверхности и способа нанесения защитного слоя. Окалина и ржавчина должны быть удалены с поверхности покрываемого металла. В противном случае они будут препятствовать хорошей адгезии покрытия с поверхностью металла. Низкое качество покрытия нередко связано с повышенной пористостью. Часто она возникает в процессе формирования защитного слоя в результате испарения растворителя и удаления продуктов отверждения и деструкции (при старении пленки). Поэтому обычно рекомендуют наносить не один толстый слой, а несколько тонких слоев покрытия. Во многих случаях увеличение толщины покрытия приводит к ослаблению адгезии защитного слоя с металлом. Большой вред наносят воздушные полости, пузыри. Они образуются при низком качестве выполнения операции нанесения покрытия.

Для снижения смачиваемости водой лакокрасочные покрытия иногда, в свою очередь, защищают восковыми составами или кремнийорганическими соединениями. Лаки и краски наиболее эффективны для защиты от атмосферной коррозии. В большинстве случаев они непригодны для защиты подземных сооружений и конструкций, так как трудно предупредить механические повреждения защитных слоев при контакте с грунтом. Опыт показывает, что срок службы лакокрасочных покрытий в этих условиях невелик. Намного практичнее оказалось применять толстослойные покрытия из каменноугольной смолы (битума).

В некоторых случаях пигменты красок выполняют также роль ингибиторов коррозии (об ингибиторах будет сказано далее). К числу таких пигментов относятся хроматы стронция, свинца и цинка ( $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{ZnCrO}_4$ ).

### ***Грунтовки и фосфатирование***

Часто под лакокрасочный слой наносят грунтовки. Пигменты, входящие в ее состав, также должны обладать ингибиторными свойствами. Проходя через слой грунтовки, вода растворяет некоторое количество пигмента и становится менее коррозионноактивной. Среди пигментов, рекомендуемых для грунтов, наиболее эффективным признан свинцовый сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

Вместо грунтовки иногда проводят фосфатирование поверхности металла. Для этого на чистую поверхность кистью или распылителем наносят растворы ортофосфатов железа (III), марганца (II) или цинка (II), содержащих и саму ортофосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В заводских условиях фосфатирование ведут при 99-97 °С в течение 30-90 минут. В образование фосфатного покрытия вносят вклад металл, растворяющийся в фосфатирующейся смеси, и оставшиеся на его поверхности оксиды. Для фосфатирования поверхности стальных изделий разработано несколько различных препаратов. Большинство из них состоят из смеси фосфатов марганца и железа. Возможно, наиболее распространенным препаратом является “мажеф” – смесь дигидрофосфатов марганца  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , железа  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и свободной фосфорной кислоты. Название

препарата состоит из первых букв компонентов смеси. По внешнему виду мажеф – это мелкокристаллический порошок белого цвета с соотношением между марганцем и железом от 10:1 до 15:1. Он состоит из 46-52%  $P_2O_5$ ; не менее 14% Mn; 0,3-3% Fe. При фосфатировании мажефом стальное изделие помещается в его раствор, нагретый примерно до ста градусов. В растворе происходит растворение с поверхности железа с выделением водорода, а на поверхности образуется плотный, прочный и малорастворимый в воде защитный слой фосфатов марганца и железа серо-черного цвета. При достижении толщины слоя определенной величины дальнейшее растворение железа прекращается. Пленка фосфатов защищает поверхность изделия от атмосферных осадков, но мало эффективна от растворов солей и даже слабых растворов кислот. Таким образом, фосфатная пленка может служить лишь грунтом для последовательного нанесения органических защитных и декоративных покрытий – лаков, красок, смол. Процесс фосфатирования длится 40-60 минут. Для его ускорения в раствор вводят 50-70 г/л нитрата цинка. В этом случае время сокращается в 10-12 раз.

#### ***Силикатные покрытия***

Для защиты металлов от коррозии используют стекловидные и фарфоровые эмали, коэффициент теплового расширения которых должен быть близок к таковому для покрываемых металлов. Эмалирование осуществляют нанесением на поверхность изделий водной суспензии или сухим напудриванием. Вначале на очищенную поверхность наносят грунтовочный слой и обжигают его в печи. Далее наносят слой покровной эмали и обжиг повторяют. Наиболее распространены стекловидные эмали – прозрачные или загашенные. Их компонентами являются  $SiO_2$  (основная масса),  $V_2O_5$ ,  $Na_2O$ ,  $PbO$ . Кроме того, вводят вспомогательные материалы: окислители органических примесей, оксиды, способствующие сцеплению эмали с эмалируемой поверхностью, глушители, красители. Эмалирующий материал получают сплавлением исходных компонентов, измельчением в порошок и добавлением 6-10% глины. Эмалевые покрытия в основном наносят на сталь, а также на чугун, медь, латунь и алюминий. Эмали обладают высокими защитными свойствами, которые обусловлены их непроницаемостью для воды и воздуха (газов) даже при длительном контакте. Их важным качеством является высокая стойкость при повышенных температурах. К основным недостаткам эмалевых покрытий относят чувствительность к механическим и термическим ударам. При длительной эксплуатации на поверхности эмалевых покрытий может появиться сетка трещин, которая обеспечивает доступ влаги и воздуха к металлу, вследствие чего и начинается коррозия.

#### ***Цементные покрытия***

Для защиты чугунных и стальных водяных труб от коррозии используют цементные покрытия. Поскольку коэффициенты теплового расширения портландцемента и стали близки, то он довольно широко применяется для этих целей. Недостаток портландцементных покрытий тот же, что и эмалевых, – высокая чувствительность к механическим ударам.

#### ***Покрытие металлами***

Широко распространенным способом защиты металлов от коррозии является покрытие их слоем других металлов. Покрывающие металлы сами корродируют с малой скоростью, так как покрываются оксидной пленкой. Покрывающий слой наносят различными методами:

- горячее покрытие – кратковременное погружение в ванну с расплавленным металлом;
- гальваническое покрытие – электроосаждение из водных растворов электролитов;
- металлизация – напыление;
- диффузионное покрытие – обработка порошками при повышенной температуре в специальном барабане;

Имеются и другие методы нанесения металлических покрытий. Например, разновидностью диффузионного способа является погружение изделий в расплав хлорида кальция, в котором растворены наносимые металлы.

В производстве широко используется химическое нанесение металлических покрытий на изделия. Процесс химического металлизации является каталитическим или автокаталитическим, а катализатором является поверхность изделия. Используемый раствор содержит соединение наносимого металла и восстановитель. Поскольку катализатором является поверхность

изделия, выделение металла и происходит именно на ней, а не в объеме раствора. В настоящее время разработаны методы химического покрытия металлических изделий никелем, кобальтом, железом, палладием, платиной, медью, золотом, серебром, родием, рутением и некоторыми сплавами на основе этих металлов. В качестве восстановителей используют гипофосфит и боргидрид натрия, формальдегид, гидразин. Естественно, что химическим никелированием можно нанести защитное покрытие не на любой металл.

Металлические покрытия делят на две группы:

- коррозионностойкие;
- протекторные.

Например, для покрытия сплавов на основе железа в первую группу входят никель, серебро, медь, свинец, хром. Они более электроположительны по отношению к железу, то есть в электрохимическом ряду напряжений металлов стоят правее железа. Во вторую группу входят цинк, кадмий, алюминий. Они более электроотрицательны по отношению к железу.

В повседневной жизни человек чаще всего встречается с покрытиями железа цинком и оловом. Листовое железо, покрытое цинком, называют оцинкованным железом, а покрытое оловом – белой жстью. Первое в больших количествах идет на кровли домов, а второе – на изготовление консервных банок. Впервые способ хранения пищевых продуктов в жестяных банках предложил повар Н.Ф. Аппер в 1810 году. И то, и другое железо получают, главным образом, протягиванием листа железа через расплав соответствующего металла.

Металлические покрытия защищают железо от коррозии при сохранении сплошности. При нарушении же покрывающего слоя коррозия изделия протекает даже более интенсивно, чем без покрытия. Это объясняется работой гальванического элемента железо–металл. Трещины и царапины заполняются влагой, в результате чего образуются растворы, ионные процессы в которых облегчают протекание электрохимического процесса (коррозии).

### *Ингибиторы*

Другим важнейшим, широко практикуемым методом защиты от коррозии является введение в агрессивную среду специально подобранных соединений - ингибиторов. *Ингибиторы коррозии* - это органические и неорганические вещества, присутствие которых в небольших количествах резко снижает скорость растворения металла и уменьшает его возможные вредные последствия. Метод ингибирования, как правило, отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима, обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования.

Защита от коррозии с помощью ингибиторов нашла широкое применение во многих отраслях современного промышленного производства и сельского хозяйства: при транспортировании газа и нефти по трубопроводам, для сохранения металлоизделия в межоперационный период, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в водно-солевых, кислотных, щелочных, водно-органических и органических средах, в пресной, морской воде, при коррозии в атмосферных условиях и почве. Введение ингибиторов в агрессивную среду вызывает изменение поверхности корродирующего металла, а также влияет на кинетику частных электродных реакций, определяющих процесс его саморастворения. Механизм ингибирующего действия определяется несколькими факторами: природой металла, строением ингибитора, составом агрессивной среды, условиями протекания коррозии (температура и гидродинамическое состояние среды). По механизму действия ингибиторы делятся на адсорбционные и пассивационные.

Ингибиторы имеют свойство создавать на поверхности металла очень тонкую пленку, защищающую металл от коррозии.

Ингибиторы в соответствии с Х. Фишером можно сгруппировать следующим образом.

1) Экранирующие, то есть покрывающие поверхность металла тонкой пленкой. Пленка образуется в результате поверхностной адсорбции. При воздействии физических ингибиторов химических реакций не происходит

2) Эту большую группу ингибиторов составляют пассиваторы - ингибиторы, вызывающие формирование на поверхности металла защитной пленки и способствующие переходу металла в

пассивное состояние. При этом имеет место сдвиг потенциала металла в положительную сторону. Наиболее широко ингибиторы-пассиваторы применяются для борьбы с коррозией в нейтральных или близких к ним средах, где коррозия протекает преимущественно с кислородной деполаризацией. Механизм действия пассиваторов различен и в значительной степени определяется их химическим составом и строением. Различают несколько видов пассивирующих ингибиторов, например неорганические вещества с окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы). Последние способны создавать защитные оксидные пленки на поверхности корродирующего металла. В этом случае, как правило, наблюдается смещение потенциала в сторону положительных значений до величины, отвечающей выделению кислорода из молекул воды или ионов гидроксила. При этом на металле хемосорбируются образующиеся атомы кислорода, которые блокируют наиболее активные центры поверхности металла и создают добавочный скачок потенциала, замедляющий растворение металла. Возникающий хемосорбционный слой близок по составу к поверхностному оксиду. В качестве пассиваторов такого рода выступают только такие ионы, которые могут легко восстанавливаться. Ионы - трудновосстанавливаемые и потому пассиваторами не являются.

3) Катодные – повышающие перенапряжение катодного процесса. Они замедляют коррозию в растворах неокисляющих кислот. К таким ингибиторам относятся соли или окислы мышьяка и висмута.

Эффективность действия ингибиторов зависит в основном от условий среды, поэтому универсальных ингибиторов нет. Для их выбора требуется проведение исследований и испытаний.

Наиболее часто применяются следующие ингибиторы: нитрит натрия, добавляемый, например, к холодильным соляным растворам, фосфаты и силикаты натрия, бихромат натрия, различные органические амины, сульфобензил, крахмал, танин и т. п. Поскольку ингибиторы со временем расходуются, они должны добавляться в агрессивную среду периодически. Количество ингибитора, добавляемого в агрессивные среды, невелико. Например, нитрита натрия добавляют в воду в количестве 0,01-0,05%. Ингибиторы подбираются в зависимости от кислого или щелочного характера среды. Например, часто применяемый в качестве ингибитора нитрит натрия может использоваться в основном в щелочной среде и перестает быть эффективным даже в слабокислых средах.

### **Применение противокоррозионных защитных покрытий**

Для защиты оборудования и строительных конструкций от коррозии в отечественной и зарубежной противокоррозионной технике применяется большой ассортимент различных химически стойких материалов – листовые и пленочные полимерные материалы, бипластмассы, стеклопластики, углеграфитовые, керамические и другие неметаллические химически стойкие материалы.

В настоящее время расширяется применение полимерных материалов, благодаря их ценным физико-химическим показателям, меньшему удельному весу и др. Большой интерес для применения в противокоррозионной технике представляет новый химически стойкий материал – *шлакоситалл*. Значительные запасы и дешевизна исходного сырья – металлургических шлаков – обуславливают экономическую эффективность производства и применения шлакоситалла. Шлакоситалл по физико-механическим показателям и химической стойкости не уступает основным кислотоупорным материалам (керамике, каменному литью), широко применяемым в противокоррозионной технике.

Среди многочисленных полимерных материалов, применяемых за рубежом в противокоррозионной технике, значительное место занимают конструкционные пластмассы, а также стеклопластики, получаемые на основе различных синтетических смол и стекловолоконистых наполнителей.

В настоящее время химическая промышленность выпускает значительный ассортимент материалов, обладающих высокой стойкостью к действию различных агрессивных сред. Особое место среди этих материалов занимает *полиэтилен*. Он инертен во многих кислотах, щелочах и растворителях, теплостоек до температуры + 700 °С и так далее.

Другими направлениями использования полиэтилена в качестве химически стойкого материала являются порошкообразное напыление и дублирование полиэтилена стеклотканью. Широкое применение полиэтиленовых покрытий объясняется тем, что они, будучи одними из самых дешевых, образуют покрытия с хорошими защитными свойствами. Покрытия легко наносятся на поверхность различными способами, в том числе пневматическим и электростатическим распылением.

Также в противокоррозионной технике особого внимания заслуживают *монолитные полы* на основе синтетических смол. Высокая механическая прочность, химическая стойкость, декоративный вид - все эти положительные качества делают монолитные полы чрезвычайно перспективными.

*Продукция лакокрасочной промышленности* находит применение в различных отраслях промышленности и строительства в качестве химически стойких покрытий. Лакокрасочное пленочное покрытие, состоящее из последовательно наносимых на поверхность слоев грунтовки, эмали и лака, применяют для противокоррозионной защиты конструкций зданий и сооружений (ферм, ригелей, балок, колонн, стеновых панелей), а также наружных и внутренних поверхностей емкостного технологического оборудования, трубопроводов, газоходов, воздухопроводов вентиляционных систем, которые в процессе эксплуатации не подвергаются механическим воздействиям твердых частиц, входящих в состав среды.

В последнее время большое внимание уделяется получению и применению *комбинированных покрытий*, поскольку в ряде случаев использование традиционных методов защиты является неэкономичным. В качестве комбинированных покрытий, как правило, используется цинковое покрытие с последующей окраской. При этом цинковое покрытие играет роль грунтовки.

Перспективно применение *резин* на основе бутилкаучука, которые отличаются от резин на других основах повышенной химической стойкостью в кислотах и щелочах, включая концентрированную азотную и серную кислоты. Высокая химическая стойкость резин на основе бутилкаучука позволяет более широко применять их при защите химической аппаратуры.

Данные способы находят широкое применение в промышленности в силу многих своих преимуществ – уменьшения потерь материалов, увеличения толщины покрытия, наносимого за один слой, уменьшения расхода растворителей, улучшение условий производства окрасочных работ и т.д.

## Тема самостоятельной работы Тема. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель:* формирование у студентов знаний об окислительно-восстановительных процессах, электродных потенциалах и ЭДС окислительно-восстановительных реакций.

*Задачи:* изучить методы составления и направление протекания ОВР, иметь понятия об электродных потенциалах и гальванических элементах, знать условия самопроизвольного и равновесного протекания окислительно-восстановительных реакций.

### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

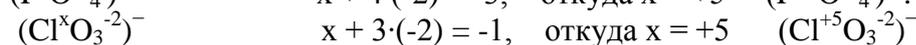
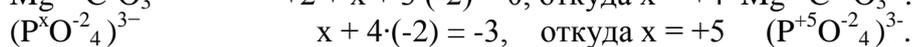
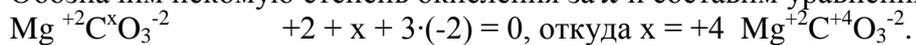
**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

**Задание 2.** Определить степени окисления элементов в соединениях  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $(\text{Cl}^+, \text{Cl}^{+3}, \text{Cl}^{+7})$ . Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.

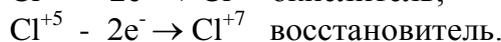
Ответ.

Степень окисления – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Обозначим искомую степень окисления за  $x$  и составим уравнения.



Окислительно-восстановительные свойства для элемента последней частицы  $\text{Cl}^{+5}$ :

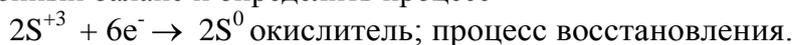


**Задание 3.** Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах: а)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}$ ; б)  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$

Ответ.

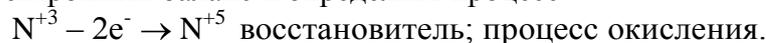
а) Рассчитать степени окисления элементов  $\text{S}^{+3}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}^0$

Составить электронный баланс и определить процесс

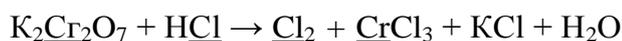


б) Рассчитать степени окисления элементов  $\text{N}^{+3}\text{O}_2^- \rightarrow \text{N}^{+5}\text{O}_3^-$

Составить электронный баланс и определить процесс



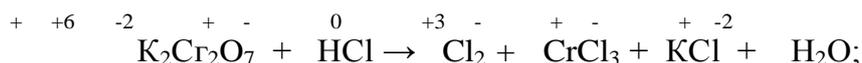
**Задание 4.** Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции протекающей по схеме:



Ответ.

При составлении ОВР в настоящее время используются два метода подбора коэффициентов: метод электронного баланса и электронно-ионный метод или метод полуреакций. В обоих случаях исходят из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов **методом электронного баланса** составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнять число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции.

Определим степени окисления элементов



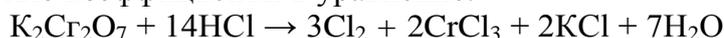
Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – окислитель, восстанавливается;

$\text{HCl}$  – восстановитель, окисляется.

Расставим полностью коэффициенты в уравнение.

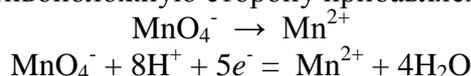


**Задание 5.** Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4$

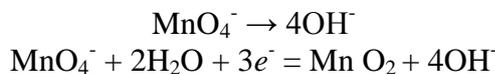
Ответ.

В электронно-ионном методе степени окисления элементов не определяют. Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворах нет ионов  $\text{C}^{+3}$ , но есть ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Слабые электролиты, газы и нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде. При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать количество атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктов реакции и их уравнивать по правилам конкретной среды.

Уравнивание в кислой среде: там, где не хватает кислорода, прибавляем  $\text{H}_2\text{O}$  (столько, сколько надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем суммарное число  $\text{H}^+$ .



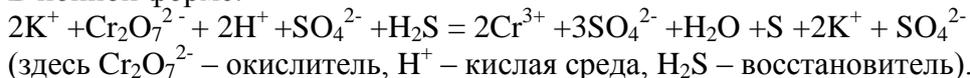
Уравнивание в щелочной среде: в той части, где не хватает кислорода прибавляем  $\text{OH}^{-}$  (в 2 раза больше, чем надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем  $\text{H}_2\text{O}$  (в 2 раза меньше, чем группа  $\text{OH}^{-}$ ).



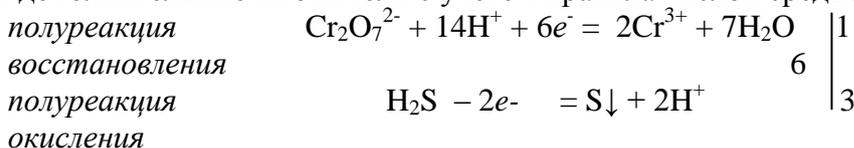
При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть только молекулы воды и  $\text{H}^+$ -ионы; в щелочной среде – только молекулы воды и  $\text{OH}^{-}$ -ионы; в нейтральной – в левой части только молекулы воды.



В ионной форме:



Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учётом правила кислой среды:



Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}^{+}$

Сократив подобные члены, получим ионное уравнение



по которому составляют молекулярное уравнение



### Вариант 1

1. Сущность окислительно-восстановительных реакций. Процессы окисления и восстановления.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{PH}_4^+$ ,  $\text{CaClO}_2$ ,  $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_4\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  ( $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{O}^{\cdot}$ ,  $\text{O}^0$ ,  $\text{O}^{+2}$ ). Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.
3. Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах:  
а)  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}$  б)  $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
4. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{Ca} + \text{HNO}_3 \text{ разб.} \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
5. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{KNCS} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

### Вариант 2

1. Изменение степеней окисления атомов реагирующих веществ как результат переноса электронов или переноса атомов. Окислители. Восстановители.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$  ( $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ). Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.
3. Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах:  
а)  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  б)  $\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2$
4. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{Ca} + \text{HNO}_3 \text{ разб.} \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{HCOOH} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

### Вариант 3

1. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Подбор коэффициентов: методы электронного баланса и ионно-электронный.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , ( $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}^{+3}$ ,  $\text{Cl}^{+5}$ ,  $\text{Cl}^{+7}$ ). Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.
3. Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах:  
а)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}$  б)  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$
4. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{ к.} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

### Вариант 4

1. Основные типы окислительно-восстановительных реакций: реакции межмолекулярного и внутримолекулярного окисления-восстановления, диспропорционирования, компропорционирования.
2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HNO}_3$  ( $\text{N}^{-3}$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}^{+2}$ ,  $\text{N}^{+5}$ ). Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.
3. Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах: а)  $\text{Be} \rightarrow [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ ; б)  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$ .
4. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме:  $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \text{ разб.} \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .
5. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции, протекающей по схеме:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .  
Определить факторы эквивалентности окислителя и восстановителя.

## Тема самостоятельной работы

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ: ЭЛЕКТРОЛИЗ И КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

*Цель:* формирование у студентов знаний об окислительно-восстановительных процессах, электродных потенциалах и ЭДС окислительно-восстановительных реакциях; понимание сущности электролиза и процесса коррозии.

*Задачи:* иметь понятия об электродных потенциалах и гальванических элементах; понять сущность электролиза расплавов и растворов с различными электродами, явление перенапряжения электродных реакций;

изучить основные типы коррозионных процессов и методы защиты металлов от коррозии.

#### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

**Задание 1.** Дать ответы на предложенные теоретические вопросы, используя лекционный материал и учебные пособия.

**Задание 2.** Рассчитать ЭДС гальванической цепи, состоящей из цинкового электрода, погруженного в 0,1 М раствор нитрата цинка и свинцового электрода, погруженного в 0,1 М раствор нитрата свинца. Написать уравнения электродных процессов, составить схему цепи.

Ответ. Стандартный электродный потенциал ( $e^{\circ}_{\text{me}}$ ) системы  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  равен  $-0,76$  В, а системы  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  –  $-0,13$  В. (Прил.5).

Используя уравнение Нернста  $e_{\text{me}} = e^{\circ}_{\text{me}} + 0,059/n \lg C$ , рассчитаем значения электродных потенциалов:

$$E_{\text{zn}/\text{zn}^{2+}} = -0,76 + 0,059/2 \lg 0,1 = -0,76 + 0,030 \cdot (-1) = -0,79 \text{ В};$$

$$E_{\text{pb}^{2+}/\text{pb}} = -0,13 + 0,059/2 \cdot \lg 0,1 = -0,13 + 0,030 \cdot (-1) = -0,16 \text{ В}.$$

Поскольку  $e_{\text{pb}} > e_{\text{zn}}$ , то на свинцовом электроде будет происходить восстановление, т.е. Он будет служить катодом:  $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$ . На цинковом электроде будет протекать процесс окисления:  $\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ , т.е. Это электрод будет анодом.

Находим ЭДС цепи по формуле  $E_{\text{эдс}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$ , где  $E_{\text{к}}$  и  $E_{\text{а}}$  – электродный потенциал на катоде и аноде.  $E_{\text{эдс}} = -0,16 - (-0,79) = 0,63 \text{ В}$ .

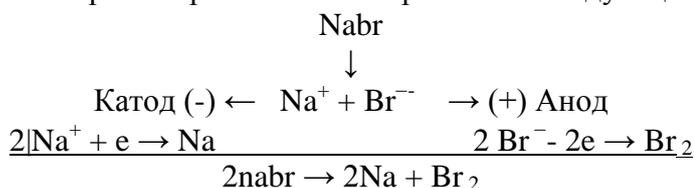
Схема цепи данного гальванического элемента будет выглядеть следующим образом:



**Задание 3.** Составить схему электролиза расплава  $\text{NaBr}$  с инертными электродами.

Ответ. При высоких температурах расплав соли  $\text{NaBr}$  диссоциирует на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Br}^-$ . При этом наблюдается движение катионов  $\text{Na}^+$  к катоду с последующим их восстановлением до металлического натрия, а анионов  $\text{Br}^-$  - к аноду с последующим окислением до  $\text{Br}_2$ .

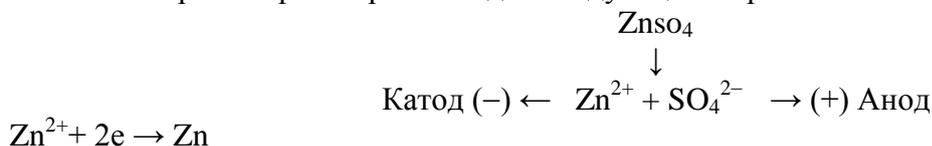
Таким образом, схема электролиза расплава  $\text{NaBr}$  принимает следующий вид:

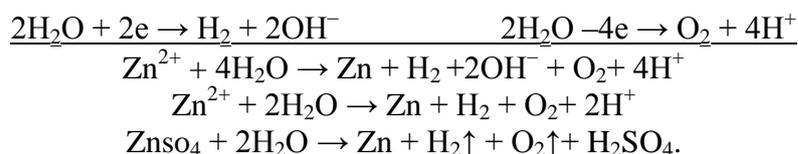


**Задание 4.** Составить схему электролиза раствора  $\text{ZnSO}_4$  (инертные электроды).

Ответ. В растворе происходит диссоциация сульфата цинка на ионы:  $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ . Катионы  $\text{Zn}^{2+}$  двигаются к катоду, а анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  к аноду. Так как катион  $\text{Zn}^{2+}$  в ряду напряжений находится между алюминием и водородом, то на катоде одновременно происходит восстановление  $\text{Zn}^{2+}$  и молекул воды. Анион  $\text{SO}_4^{2-}$  является кислотным остатком кислородсодержащей кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поэтому на аноде будет идти окисление молекул воды, а не аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Схема электролиза раствора выглядит следующим образом:





**Задание 5.1.** Вычислить ЭДС гальванического элемента  $\text{Zn} | 0,1 \text{ M Zn}(\text{NO}_3)_2 || 0,001 \text{ M AgNO}_3 | \text{Ag}$  и составить электронные уравнения процессов, протекающих на электродах.

Ответ. Чтобы определить ЭДС элемента, необходимо вычислить значения потенциалов электродов. Стандартный потенциал системы  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  равен  $-0,76 \text{ В}$ , а системы  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $+0,8 \text{ В}$ . Учитывая, что концентрация раствора  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  равна  $0,1 \text{ М}$ , а  $\text{AgNO}_3$  –  $0,001 \text{ М}$ , вычислим значения потенциалов электродов, используя уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Zn}} &= -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,79 \text{ В}; \\ \varphi_{\text{Ag}} &= 0,80 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = 0,62 \text{ В}. \end{aligned}$$

Так как  $\varphi_{\text{Ag}} > \varphi_{\text{Zn}}$ , то серебряный электрод будет служить катодом, а цинковый – анодом. ЭДС элемента определяется как разность потенциалов катода и анода:  $E_{\text{эдс}} = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,62 - (-0,79) = 1,41 \text{ В}$ .

На цинковом электроде будет протекать процесс окисления:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ;

А на серебряном – процесс восстановления:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ .

Суммарное уравнение реакции:  $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$ .

**Задание 5.2.** При пропускании тока силой  $5 \text{ А}$  через водный раствор  $\text{CuSO}_4$  на аноде образовалось  $1,12 \text{ л}$  кислорода (н.у.). В течение какого времени проводили электролиз?

Решение: Для решения задачи уравнение Фарадея представим в следующем виде:

$$V = V_0 \cdot I \cdot \tau / F,$$

где  $V$  – объем выделившегося газа, л;  $V_0$  – молярный объем эквивалента газа.

Решаем это уравнение относительно времени ( $\tau$ ):

$$\tau = \frac{V \cdot F}{V_0 \cdot I} = \frac{1,12 \cdot 96500}{5,6 \cdot 5} = 3860 \text{ с} = 1,07 \text{ ч}.$$

**Задание 5.3.** Вычислить массу хрома, выделившегося на катоде при пропускании тока силой  $10 \text{ А}$  в течение  $0,5 \text{ ч}$  через раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Ответ. Массу хрома определим по уравнению закона Фарадея:  $M = \mathcal{E} \cdot I \cdot \tau / F$ .

Молярная масса эквивалента хрома равна:  $\mathcal{E}_{\text{Cr}} = a_{\text{Cr}} / 3 = 52 / 3 = 17,33 \text{ г/моль}$ .

Выражаем время в секундах:  $0,5 \text{ ч} = 1800 \text{ с}$ , Тогда  $m = 17,33 \cdot 10 \cdot 1800 / 96500 = 3,23 \text{ г}$ .

**Задание 5.4.** Железная пластинка, частично покрытая цинком, находится во влажном воздухе и сильноокислой среде. Какой вид коррозии наблюдается? Дайте мотивированный ответ, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии? Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случае?

Ответ. Чистые металлы вне контакта с другими металлами практически коррозии не подвергаются. При соприкосновении двух металлов в присутствии электролита образуется гальванический элемент, возникает разность потенциалов и начинает корродировать тот металл, у которого величина электродного потенциала имеет наименьшую алгебраическую величину, т.е. Наиболее активный.

В данном примере наблюдается электрохимическая коррозия. В гальванической паре  $\text{Zn}/\text{Fe}$  у цинка величина электродного потенциала равна  $-0,76 \text{ В}$ , а у железа  $-0,44 \text{ В}$ . Поэтому в первую очередь начинает корродировать цинк, а железо остается неповрежденным.

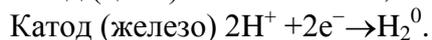
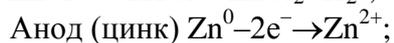
Анод (цинк)  $2\text{Zn} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^-$ .

Катод (железо)  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ .

В итоге  $2\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Продуктом коррозии во влажном воздухе является гидроксид цинка.

Процесс коррозии в кислой среде в той же гальванической паре  $\text{Zn}/\text{Fe}$  идет следующим образом:



Атомы цинка, окисляясь, посылают электроны железу, а сами переходят в раствор в виде ионов цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ ), где, соединяясь с ионами  $\text{OH}^-$ , образуют  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ :  $\text{Zn}^{2+}+2\text{OH}^-=\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Ионы водорода ( $2\text{H}^+$ ) принимают электроны и восстанавливаются до ( $\text{H}_2$ ). Таким образом, продуктами коррозии в гальванопаре  $\text{Zn}/\text{Fe}$  в кислой среде является гидроксид цинка и свободный молекулярный водород, который выделяется на поверхности железа.

### Вариант 1

1. Возникновение скачка потенциала на поверхности раздела между металлом и раствором.
2. Рассчитать ЭДС гальванической цепи, состоящей из медного электрода, погруженного в 0,5 М раствор сульфата меди, и цинкового электрода, погруженного в 0,01 М раствор сульфата цинка. Написать уравнения электродных процессов, составьте схему цепи.
3. Составить схему электролиза расплава  $\text{KI}$  с инертными электродами.
4. Составить схему электролиза раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (инертные электроды).
5. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.

### Вариант 2

1. Стандартный водородный электрод. Ряд стандартных потенциалов. Зависимость величины электродных потенциалов от концентрации ионов в растворе.
2. Рассчитать ЭДС гальванической цепи, состоящей из медного электрода, погруженного в 0,2 М раствор сульфата меди, и магниевое электрода, погруженного в 0,05 М раствор сульфата магния. Написать уравнения электродных процессов, составьте схему цепи.
3. Составить схему электролиза расплава  $\text{Na}_2\text{S}$  с инертными электродами.
4. Составить схему электролиза раствора  $\text{NaCl}$  (инертные электроды).
5. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дать объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Написать уравнение протекающей реакции.

### Вариант 3

1. Гальванические элементы. Устройство и работа медно-цинкового гальванического элемента.
2. Рассчитать ЭДС гальванической цепи, состоящей из серебряного электрода, погруженного в 0,2 М раствор нитрата серебра, и цинкового электрода, погруженного в 0,05 М раствор сульфата цинка. Напишите уравнения электродных процессов, составьте схему цепи.
3. Составить схему электролиза расплава  $\text{NaI}$  с инертными электродами.
4. Составить схему электролиза раствора  $\text{KNO}_3$  (инертные электроды).
5. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов?

### Вариант 4

1. Принцип работы свинцового аккумулятора.
2. Рассчитать ЭДС гальванической цепи, состоящей из медного электрода, погруженного в 0,2 М раствор сульфата меди, и цинкового электрода, погруженного в 0,05 М раствор сульфата цинка. Написать уравнения электродных процессов, составьте схему цепи.
3. Составить схему электролиза расплава  $\text{CaCl}_2$  с инертными электродами.
4. Составьте схему электролиза раствора  $\text{AgNO}_3$  (инертные электроды).
5. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако, при прикосновении к цинку медной палочкой, из последней начинается бурное выделение водорода. Дать этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Написать уравнение протекающей реакции.

## Лабораторная работа “Окислительно-восстановительные реакции”

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

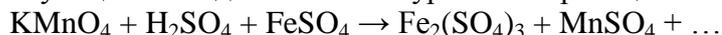
*Приборы и реактивы:* алюминиевая фольга или пластинки (цинковая, железная, можно гвоздь); порошок  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ; растворы: йода; серной кислоты ( $c_{\text{экв}}=2$  моль/л),  $\text{HNO}_3$  ( $c_{\text{экв}}=2$  моль/л,  $\rho=1,52$  г/см<sup>3</sup>,  $\text{KMnO}_4$  ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л);  $\text{KOH}$  ( $c_{\text{экв}}=2$  моль/л);  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л),  $\text{NaNO}_2$  ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л);  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л);  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л);  $\text{NaBiO}_3$  ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л);  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л),  $\text{CuSO}_4$  ( $c_{\text{экв}}=0,5$  моль/л);  $\text{HNO}_3$  (1:1);  $\text{KI}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; хлорной воды.

**Опыт 1. Восстановление ионов меди металлическим железом.** В фарфоровую чашку или пробирку налить 3-5 мл раствора  $\text{CuSO}_4$  и погрузить туда на несколько минут очищенный наждачной бумагой железный гвоздь или железную проволоку. Сделать соответствующий вывод и написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

**Опыт 2. Окисление ионов йода хлорной водой.** В пробирку налить 2-3 мл раствора  $\text{KI}$ , по каплям прибавить хлорную воду и наблюдать за происходящей реакцией. Затем содержимое пробирки разбавить водой до образования желтой окраски и прибавить несколько капель раствора крахмала. Сделать соответствующий вывод и написать уравнение реакции между  $\text{KI}$  и  $\text{Cl}_2$  в молекулярной и ионной формах. Будет ли самопроизвольно протекать эта реакция?

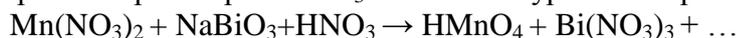
**Опыт 3. Восстановление йода до йодид-ионов сульфитом натрия.** В пробирку налить 1-2 мл раствора йода и прибавлять до обесцвечивания раствора свежеприготовленный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Сделать соответствующий вывод и закончить уравнение реакции  $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

**Опыт 4. Окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ионами  $\text{MnO}_4^-$ .** Налить в пробирку 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  и столько же  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем по каплям приливать раствор  $\text{FeSO}_4$  полного обесцвечивания раствора. Сделать соответствующий вывод и закончить уравнение реакции



**Опыт 5. Окисление ионов  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ .** 1. Внести в пробирку 1-2 капли  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , добавить на кончике шпателя немного  $\text{PbO}_2$ , прилить 2-3 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и осторожно при перемешивании нагреть жидкость до кипения. Дать раствору отстояться. На основании изменения окраски сделать соответствующий вывод. Закончить уравнение реакции  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$

2. Окисление  $\text{Mn}^{2+}$  можно провести висмутатом натрия  $\text{NaBiO}_3$ . Оно удобно тем, что не требует подогревания. Опыт провести аналогично предыдущему, а вместо  $\text{PbO}_2$  прибавить без подогревания раствора  $\text{NaBiO}_3$ . Закончить уравнение реакции



**Опыт 7. Влияние реакции среды на восстановление** 1. В пробирку налить 1-2 мл  $\text{KMnO}_4$ , 1-2 мл концентрированного раствора  $\text{KOH}$  и по каплям приливать свежеприготовленный раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  до перехода малиновой окраски в зеленую. Закончить уравнение реакции.  $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$

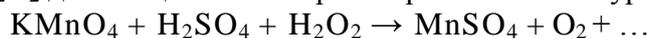
2. В пробирку налить 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , 1-2 мл воды и по каплям прибавлять раствор  $\text{NaNO}_2$  до образования темно-коричневого осадка. Закончить уравнение реакции  $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$

3. В пробирку налить 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , 1-2 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по каплям приливать до обесцвечивания раствор  $\text{NaNO}_2$ . Закончить уравнение реакции



**Опыт 8. Восстановительные свойства пероксида водорода в кислой среде.** 1. Насыпать в пробирку шпателем порошок  $\text{MnO}_2$ , налить раствор  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции (проба лакмусовой бумажкой) и по каплям прибавить  $\text{H}_2\text{O}_2$  до растворения осадка. Закончить уравнение реакции  $\text{MnO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \dots$

2. В пробирку налить 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , 1-2 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по каплям прибавлять  $\text{H}_2\text{O}_2$  до обесцвечивания раствора. Закончить уравнение реакции



## ЛЕКЦИЯ № 16. "Комплексные соединения"

План.

1. Состав и структура комплексного иона (КИ). Основные положения координационной теории
2. Классификация и номенклатура комплексных соединений комплексных соединений.
3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.
4. Образование и разрушение комплексов
5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС.
6. Теория кристаллического поля (ТКП)

### 1. Состав и структура комплексного иона (КИ). Основные положения координационной теории

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные соединения (КС). В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов (Fe, Cu, Zn, Co и др.) с белками, витаминами и другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В процессе изучения этой темы необходимо составить четкое представление о механизме донорно-акцепторной связи и особенностях координационных соединений, их пространственной структуре и устойчивости, типах лигандов, а также о той роли, которую играют минеральные, органические и органо-минеральные комплексные соединения. Необходимо уметь рассчитывать координационное число иона-комплексобразователя и заряд комплексного иона, а также составлять уравнения реакций образования и диссоциации комплексных соединений.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах. Так, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексобразователь  $\text{Fe}^{2+}$ ) и хлорофилл (комплексобразователь  $\text{Mg}^{2+}$ ), без которых невозможна жизнь высших животных и растений.

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. неэлектролиты. Вот несколько примеров:

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и элементов VIII группы периодической системы.

В последнее время в научной литературе наряду с термином комплексные соединения часто употребляется тождественный ему термин координационные соединения. Процесс образования комплексных соединений называют процессом *комплексобразования*.

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в растворах. Эти частицы образованы за счет координации электронодефицитным атомом или катионом (акцепторы электронов) электронейтральных частиц или анионов (доноры электронов).

Состав, строение и свойства соединений, которые позднее назвали комплексными (или координационными), в свое время не вписывались в сложившиеся представления химической теории. Так, некоторые вещества, способные к самостоятельному существованию, оказались способными соединяться друг с другом, хотя валентные возможности атомов, казалось, уже исчерпаны. Например,  $\text{FeF}_3$  и  $\text{KF}$  способны образовать соединение состава  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{KF}$ , а  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NH}_3$  - соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Причем, если ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{FeF}_3$ , соответственно, легко обнаружить с помощью реакций обмена (например, действием щелочи), то в приведенных выше их «комплексах» наличие  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  тем же способом не обнаруживается.

Были непонятными, с позиций обычных обменных реакций, некоторые ионно-молекулярные

взаимодействия. Так, при добавлении концентрированной соляной кислоты к голубому раствору  $\text{CuSO}_4$  окраска его менялась на зеленую. Розовый раствор  $\text{CoCl}_2$  при его выпаривании становился синим без добавления каких-либо реактивов. – Какие «слабые электролиты» при этом образовались? Более того, оказались возможными реакции, прямо противоположные «привычным» обменным взаимодействиям. Например, при смешивании  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и аммиака, осадок не образовывался, а растворялся, и вместо двух слабых оснований получалась щелочь.

И, наконец, были получены вещества одинакового состава, но разного строения – изомеры. Ранее свойство изомерии было известно только для органических соединений.

Систематизировать и осмыслить перечисленные выше свойства и явления в течение более чем 100 лет пытались многие ученые, но наиболее полно это удалось сделать швейцарскому химику А.Вернеру (за что впоследствии ему была присуждена Нобелевская премия).

### **Основные положения координационной теории**

Согласно теории А.Вернера отличительной особенностью координационных соединений является наличие центрального атома (иона) металла, который называют **комплексообразователем**. Типичные комплексообразователи – катионы металлов побочных подгрупп:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.

В ближайшем окружении центрального атома располагаются ковалентно с ним связанные анионы кислот или электронейтральные молекулы, которые называют **лигандами**. Типичные лиганды – анионы кислот (галогенид-ионы,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), молекулы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером *внутренней сферой комплекса*. В формулах координационных соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет *внешнюю сферу*.

Число связей, образуемых центральным атомом с лигандами, называют его **координационным числом (КЧ)**, а число связей, образуемых одним лигандом с центральным атомом называют **дентатностью** лиганда. КЧ центрального атома – сложная функция, зависящая от размера и заряда центрального атома и лигандов, но оно обычно в 2 раза больше заряда комплексообразователя; уточнить его, также как и наиболее характерные для него лиганды можно с помощью справочника.

Примеры монодентатных лигандов:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

К числу бидентатных лигандов относится  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  – этилендиамин, оксалат- и карбонат- ионы, ион (ЭДТА).

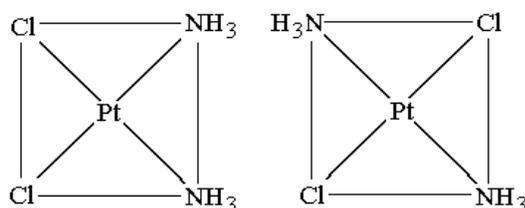
Центральный атом с координированными вокруг него лигандами образуют *внутреннюю сферу* комплекса. При написании полной формулы комплекса внутреннюю сферу выделяют квадратными скобками.

*Заряд внутренней сферы* равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Например:  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$

Если заряд внутренней сферы не равен нулю, то имеется *внешняя сфера*, состоящая из ионов с противоположным знаком (эти ионы могут быть также комплексными). Последовательность записи формулы комплекса определяется зарядами внешней и внутренней сфер: сначала пишут катион, затем – анион. Например:  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2(\text{SO}_4)$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Внутренняя сфера комплекса может быть смешанной (включать не одинаковые, а разные лиганды):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ .

Изомерия комплексных соединений проявляется в существовании соединений с одинаковым составом, но различным строением, вследствие чего эти соединения обладают разными свойствами.

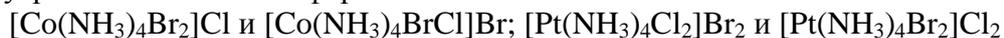
Геометрические (или цис-, транс-) изомеры изомеры  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



Цис- или транс- изомерия возможна для комплексов со смешанной внутренней сферой квадратного или октаэдрического строения и обусловлена различным пространственным расположением пары одинаковых лигандов относительно центрального атома. Если одинаковые лиганды располагаются в соседних вершинах квадрата или октаэдра, то такой изомер называется цис-изомером, если в противоположных – транс-изомером.

Гидратные изомеры различаются распределением молекул воды между внутренней и внешней сферами:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ионизационные изомеры различаются распределением лигандов - анионов между внутренней и внешней сферами:



Координационная изомерия возможна для комплексных соединений, у которых и катион и анион комплексные, и обусловлена переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

За сравнительно короткий срок химия координационных соединений из узкой области, занимающейся изучением "экзотических" веществ, выросла в наиболее быстро развивающуюся область химии, являющейся связующим звеном между неорганической, органической, аналитической, физической и биологической химией.

Комплексные соединения имеют и важное прикладное значение. Многие из них обладают низкой растворимостью, высокой прочностью, яркой окраской, поэтому реакции комплексообразования весьма ценны для качественного обнаружения ионов. Пионерами в этой области были русские ученые М.А. Ильинский и Л.Л. Чугаев.

В настоящее время более 30% всех реакций, используемых в качественном анализе, основаны на комплексообразовании. Существует метод объемного анализа - комплексонометрия, основанный на применении в качестве титрантов растворов поликарбонатов аминокислот, носящих общее название комплексоны.

Комплексообразование осуществляется во многих процессах, протекающих в живых организмах. В виде аквакомплексов находятся в крови, лимфе и тканевых жидкостях ионы щелочных и щелочноземельных металлов, выполняющих в организмах важные и многообразные физиологические функции. Что касается ионов d-элементов, то вследствие высокой комплексообразующей способности они находятся в организмах исключительно в виде комплексов с белками и входят в состав хромпротеидов, ферментов, витаминов и др. жизненно важных соединений.

Важнейшим хромпротеидом является гемоглобин, представляющий комплекс железа II - гем, соединенный с белком глобином. На способности гемоглобина обратимо присоединять кислород основан транспорт кислорода из легких в ткани.

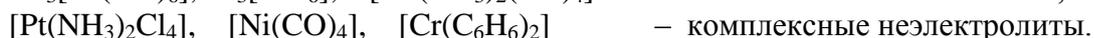
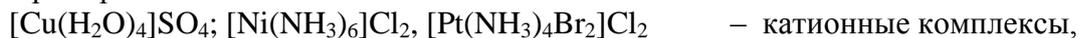
## 2. Классификация и номенклатура комплексных соединений КС

Классификация комплексов

а) классификация по заряду внутренней сферы

Как отмечалось ранее, заряд внутренней сферы комплекса равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если этот заряд положительный, то комплекс относят к катионным, если отрицательный – к анионным, если нулевой – к неэлектролитам.

Примеры:



б) классификация по типу лигандов

– аминокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы аммиака или другие амины:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4, [\text{Pt}(\text{en})_3]\text{Cl}_4$  (en – этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ).

– аквакомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4, [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3, [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

– гидроксокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы:  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6], \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

– ацидокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются анионы кислот:  $K_2[PtCl_6]$ ,  $K_2[SiF_6]$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$  .

Существуют также смешанные комплексы, в состав внутренней сферы которых входят различные типы лигандов.

### Номенклатура комплексных соединений

Название комплексного соединения, как и название соли, начинают с названия аниона, за которым следует название катиона в родительном падеже. Для того чтобы освоить номенклатуру комплексных соединений, необходимо научиться правильно называть комплексные анионы и катионы.

Название комплексного иона (или электронейтральной комплексной частицы) начинают с указания числа лигандов и их типа. Число лигандов указывают греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

Названия наиболее распространённых лигандов:  $F^-$  – фторо-;  $Cl^-$  – хлоро-;  $Br^-$  – бром-;  $I^-$  – йодо;  $OH^-$  – гидроксо-;  $SO_3^{2-}$  – сульфито-;  $NO_2^-$  – нитро-;  $NH_3$ –аммин-;  $CN^-$  – циано-;  $H_2O$  – аква- .

Если комплексная частица - анион, то к названию лигандов (которые называют справа налево) добавляется корень латинского названия элемента-комплексообразователя и окончание «-ат».

Если в состав внутренней сферы комплекса входят в качестве лигандов и молекулы, и анионы, то в первую очередь называют анионы (с окончанием на «-о»), а затем молекулы. Если для комплексообразователя возможно несколько степеней окисления, то ее указывают в круглых скобках римской цифрой.

Примеры:  $Na[Al(OH)_4]$ – тетрагидроксоалюминат натрия

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (III) калия

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (II) калия

$Na[Au(CN)_2]$ – дицианоаурат (I) натрия

$K_2[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ – тетрахлордиамминплатинат (II) калия

Если комплекс катионного типа, то используют русское название (в родительном падеже) элемента-комплексообразователя:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$  – хлорид диамминсеребра (I)

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  – хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)

$[Cu(H_2O)_4]SO_4$  – сульфат тетрааквамеди (II)

При составлении названия электронейтрального комплекса используют русское название комплексообразователя в именительном падеже:

$[Cr(H_2O)_3F_3]$  – трифторотриаквахром (III)

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$  – хлориддинитротриамминкобальт (III)

$[Pt(NH_3)_4Br_2]$  – дибромтетраамминплатина (II)

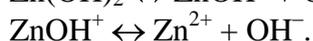
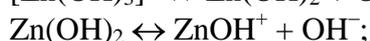
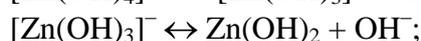
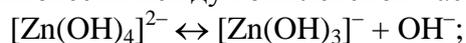
### 3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Как отмечалось ранее, химическая связь между внешней и внутренней сферами комплекса – ионная, а связи центрального атома с лигандами внутренней сферы – ковалентные. Вследствие этой особенности комплексные соединения диссоциируют двояко:

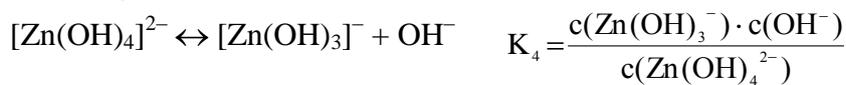
На ионы внешней сферы и комплексный ион диссоциирует как *сильный электролит*, и такую диссоциацию называют *первичной* диссоциацией комплексного соединения:



Диссоциация внутренней сферы комплексного соединения протекает по *типу слабого электролита*, причем ступенчато; этот процесс называется *вторичной* диссоциацией комплексного соединения. Таким образом, вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами:



Диссоциация комплексных ионов, как и диссоциация других слабых электролитов, характеризуется константой равновесия. В рассматриваемом случае константа равновесия называется *константой нестойкости* комплексного соединения. Чем менее устойчив комплекс, тем больше его константа нестойкости. Каждой ступени вторичной диссоциации соответствует своя константой нестойкости:



Суммарному процессу  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$  соответствует общая константа нестойкости  $K_{\text{общ.}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})}$ .

Очевидно, что  $K_{\text{общ.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ .

Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости комплекса*:  $K_{\text{общ. уст.}} = 1/K_{\text{общ. нест.}}$ .

$K_{1 \text{ уст.}} = 1/K_{1 \text{ нест.}}$ ;  $K_{2 \text{ уст.}} = 1/K_{2 \text{ нест.}}$ ;  $K_{3 \text{ уст.}} = 1/K_{3 \text{ нест.}}$ ;  $K_{4 \text{ уст.}} = 1/K_{4 \text{ нест.}}$ .

Чем более устойчив комплекс, тем больше константа устойчивости. Константы нестойкости и устойчивости приводят в справочниках. С помощью справочных таблиц можно определить, какие комплексы наиболее характерны для заданных катионов, а также уточнить координационное число комплексообразователя (по числу ступенчатых констант). Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.



Выражение константы нестойкости комплексного иона:

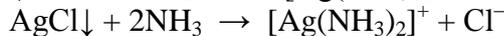
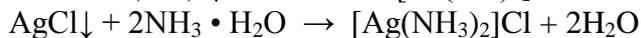
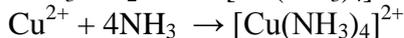
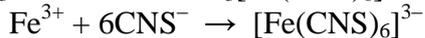
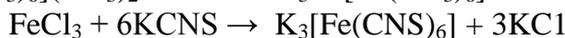
$$K_{\text{нест.}} = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{CN}^-)}{c(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

#### 4. Образование и разрушение комплексов

Аквакомплексы образуются при растворении большинства «простых» солей металлов в воде:



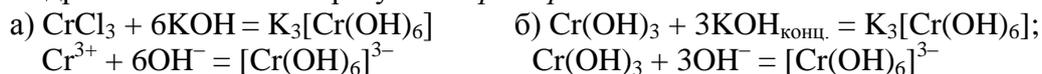
Соединения многих d-элементов способны взаимодействовать с аммиаком или его водным раствором с образованием аминокомплексов:



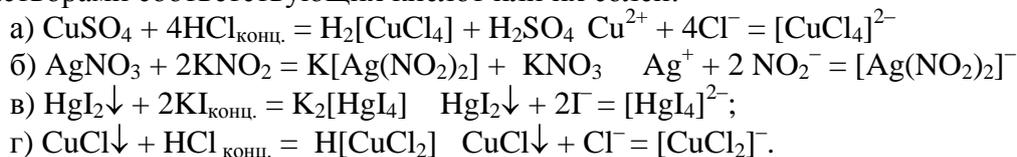
Примечание: аммиачные комплексы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных

образовать растворимые аминоккомплексы.

Гидроксокомплексы образуют *амфотерные* металлы:

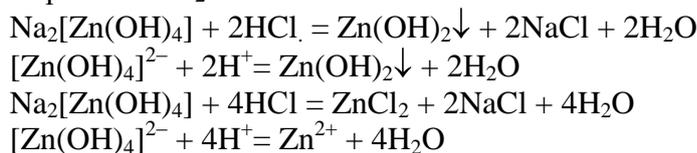


Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений d-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:

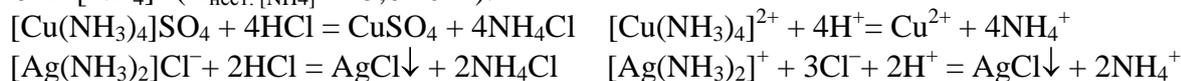


Вследствие того, что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался ещё более слабый (или малорастворимый) электролит. Строго говоря, большинство таких превращений относится к равновесным. Вследствие этого без количественной характеристики конкурирующих реакций (константы ионно-молекулярного равновесия) определить преимущественное направление реакции довольно сложно.

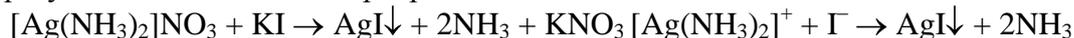
В то же время, некоторые из этих протекают практически необратимо и прогнозируются на качественном уровне. Например, все гидроксокомплексы легко разрушаются при добавлении кислот, вследствие связывания лигандов (ионов  $\text{OH}^-$ ) с ионами  $\text{H}^+$  с образованием слабейшего электролита –  $\text{H}_2\text{O}$ .



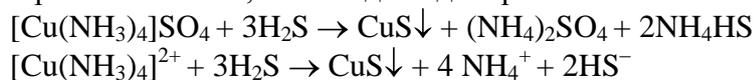
Большинство аминоккомплексов d- металлов 4 периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы  $\text{H}^+$  связывают молекулы  $\text{NH}_3$ , образуя более слабый электролит – ионы  $[\text{NH}_4]^+$  ( $K_{\text{нест.} [\text{NH}_4]^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ).



Комплекс можно также разрушить, связав ионы внутренней сферы в малорастворимое соединение. Так, при добавлении иодида калия к раствору нитрата диаминсеребра (I) образуется осадок иодида серебра:

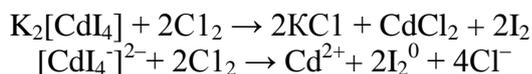


Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:

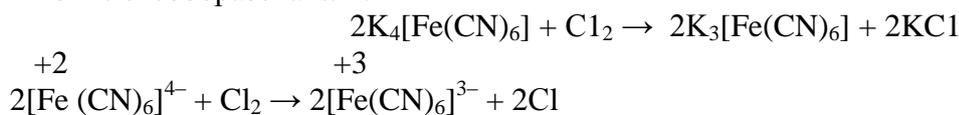


Разрушение или трансформация комплексного соединения в результате окислительно-восстановительных превращений:

- лиганда:



- комплексообразователя:



Кислотно-основные свойства комплексных соединений. Комплексные соединения могут проявлять кислотно-основные свойства за счет ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  внешней сферы:



основания:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^-$  и, кроме того, за счет диссоциации их лигандов. Последнее особенно характерно для природных комплексов, содержащих белки, которые, как известно, являются амфолитами.

Кислотно-основные свойства лигандов, связанных с комплексообразователем, часто выражены более ярко, чем кислотно-основные свойства свободных лигандов.

### 5. Структура и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС.

В представлениях МВС ковалентные химические связи внутренней сферы, между центральным атомом и лигандами, образуются по донорно-акцепторному механизму, в результате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары (рис. 19.).

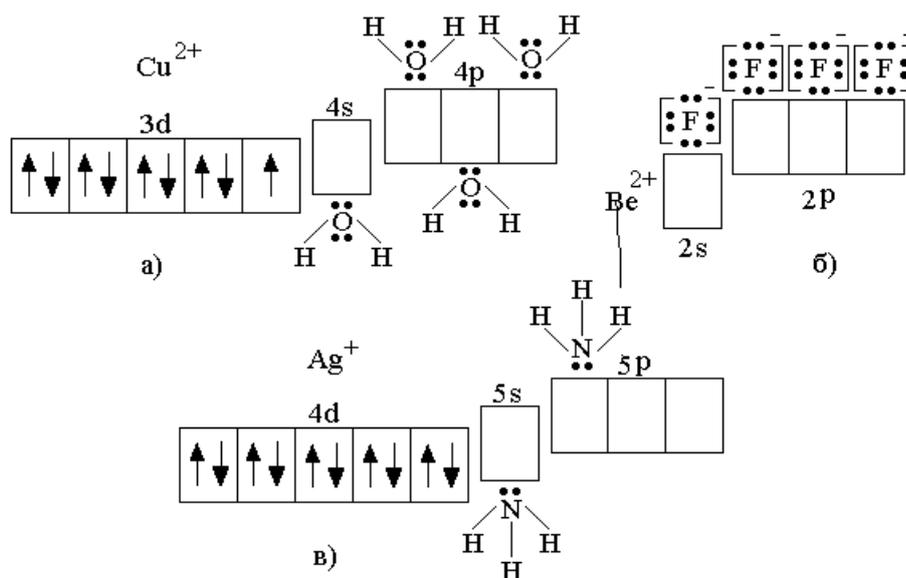


Рис. 19. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов:

а)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ; б)  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ; в)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Пространственная геометрия внутренней сферы комплексов определяется валентными орбиталями центрального атома (комплексообразователя). Так, например, из рис. 13 видно, что в образовании  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  задействованы две орбитали  $\text{Ag}^+$ , одна из них  $s$ - , другая –  $p$ -орбиталь. Для того, чтобы связи с  $\text{NH}_3$  были равными по энергии, необходима  $sp$ -гибридизация этих орбиталей, вследствие этого ион  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  имеет линейное строение. При образовании  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  задействованы четыре вакантные орбитали цинка, одна  $s$ - типа и три –  $p$ - типа. Для равноценности образуемых связей необходима  $sp^3$ -гибридизация, вследствие этого ион должен иметь тетраэдрическую геометрию.

Однако есть некоторые особенности применения МВС к координационным соединениям. Например, исходя из строения валентного уровня иона  $\text{Fe}^{3+}$ , можно предположить, что в образовании комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  будут задействованы одна  $s$ -орбиталь, три  $p$ -орбитали и две  $d$ -орбитали. Тип гибридации –  $sp^3d^2$  и, соответственно, структура комплексов – октаэдр. Кроме того, можно предположить, что при наличии неспаренных электронов  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  эти комплексы должны быть парамагнитными. На самом деле и  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  имеют октаэдрическую структуру и оба – парамагнитные. Однако, магнетизм  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  соответствует наличию пяти неспаренных электронов, а  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  - только одного. Как это можно объяснить в рамках МВС?

Если в образовании связей с лигандами участвуют орбитали только внешнего валентного уровня центрального атома, то такие комплексы называют внешнеорбитальными или высокоспиновыми ( $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ). Если в образовании связей центрального атома с лигандами участвуют кроме  $s$ -,  $p$ - орбиталей внешнего,  $d$ -орбитали предвнешнего уровня, то такие комплексы называют внутриорбитальными или низкоспиновыми.

Как может реализоваться последний вариант, если в нормальном (невозбужденном) состоянии все 3d-орбитали  $\text{Fe}^{3+}$  заняты электронами (в соответствии с правилом Гунда)? Можно предположить, что в комплексах, подобных  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ , часть внутренних d-орбиталей могут стать вакантными в результате спаривания электронов. При этом увеличивается энергия межэлектронного отталкивания электронов, но освобождаются для образования более прочных связей орбитали, расположенные ближе к ядру (длина связи будет меньшей). По-видимому, такой вариант возбуждения  $\text{Fe}^{3+}$  и реализуется при образовании  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Таким образом, изложенные выше представления МВС позволяют объяснить, но не предсказать различие в свойствах комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Остается открытым и вопрос о том, как связана вероятность образования внутри- или внешнесферного комплекса с особенностями электронного строения комплексообразователя и природой лигандов? Кроме того, МВС не позволяет объяснить еще одно: Почему большинство соединений d-металлов окрашенные, а s-, p- металлов – бесцветные? В связи с этим потребовались дополнительные, специфические для комплексов, модели химической связи. Современная теория строения комплексных соединений использует положения квантовой химии. При этом для объяснения и расчета химической связи в комплексах применяется несколько квантово-химических методов.

По методу валентных связей предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуется донорно-акцепторная связь за счет пар электронов, поставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений. Однако этот метод приближенный и мало пригоден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.

### 6. Теория кристаллического поля (ТКП)

Теория кристаллического поля основана на электростатической модели и рассматривает изменения в электронных оболочках иона-комплексообразователя, происходящие под действием лигандов. Теория кристаллического поля первоначально была разработана для объяснения состояния ионов в кристаллах (отсюда ее название) и затем была перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами. В применении к комплексным соединениям эта теория рассматривает действие кристаллического поля (поля лигандов) на d-орбитали иона-комплексообразователя. В свободном атоме или ионе комплексообразователя энергии всех d-электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы, т. е. эти электроны занимают один энергетический уровень. В комплексе положительный ион-комплексообразователь окружен лигандами, которые могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами, которые обращены к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между электронами d-орбиталей иона-комплексообразователя и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, которые увеличивают энергию d-электронов. При этом электростатическое воздействие лигандов на различные d-орбитали неодинаково, так как поле лигандов не обладает сферической симметрией. Поэтому энергия электронов на d-орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d-орбиталях, удаленных от лигандов, меньше; в результате под действием поля лигандов происходит расщепление энергетических уровней d-орбиталей. На рис. 20. показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом окружении иона-комплексообразователя.

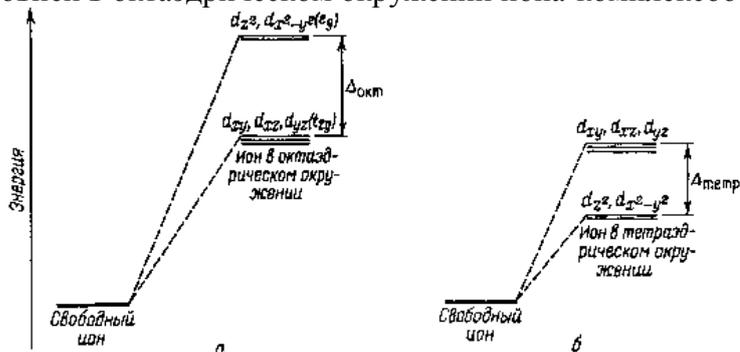


Рис. 20. Энергетическая диаграмма расщепления d-уровня электронов в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) окружении комплексообразователя лигандами

Энергия расщепления  $\Delta$  может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений. Теория кристаллического поля объясняет хорошо известным химикам факт, что ионы d-элементов вставных декад окрашены, а ионы, имеющие электронную конфигурацию благородных газов (ионы s- и p-элементов), бесцветны. В ионах d-элементов происходит расщепление энергетических уровней валентных электронов в поле лигандов; наоборот, воздействие всех лигандов на s- и p- орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Становится также понятным, почему ионы  $\text{Cu}^+$  бесцветны, тогда как ионы  $\text{Cu}^{2+}$  окрашены: ион  $\text{Cu}^+$  имеет конфигурацию  $d^{10}$ , в нем заполнены все d-орбитали, поэтому переходы электронов с одной d-орбитали на другую невозможны, у иона  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  одна d-орбиталь свободна. По той же причине бесцветны имеющие электронную конфигурацию  $d^{10}$  ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ .

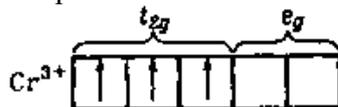
Как уже указывалось, энергия  $\Delta$ , характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов. Энергия расщепления  $\Delta$  компенсируется более прочной структурой комплексного иона. Влияние лигандов на ионы d – элементов определяется *спектрохимическим рядом*. Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения  $\Delta$ , показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следующий ряд:



Ряд устойчивости ионов d – элементов к расщеплению.



Если число d-электронов у комплексообразователя не превышает число d-орбиталей с низкой энергией, то электроны располагаются на этих орбиталях. Например, три d-электрона иона  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрическом поле занимают три d-орбитали с низкой энергией:



Благодаря такой электронной конфигурации комплексы трехвалентного хрома очень прочны, так как электроны t<sub>2g</sub>-орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  известно очень много.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаковым координационным числом. Пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать кроме аквакомплекса  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , аммиачный комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и цианидный комплекс  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трёх комплексных ионах имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам.

Таким образом, прочность и устойчивость к диссоциации ковалентной связи между комплексообразователем и лигандами зависит от их природы, и прежде всего от способности вызывать и проявлять поляризуемость.

## Тема самостоятельной работы Тема. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

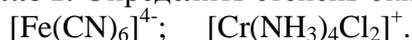
**Цель:** овладение студентами знаниями о процессе комплексообразования и составе комплексных соединений; особенностях химической связи и устойчивости этих веществ.

**Задачи:** иметь представление об основных понятиях: комплексообразователь, лиганды и координационное число, получить информацию о природе химической связи в комплексных соединениях в рамках метода ВС и теории кристаллического поля, знать условия образования, разрушения и трансформации комплексных соединений.

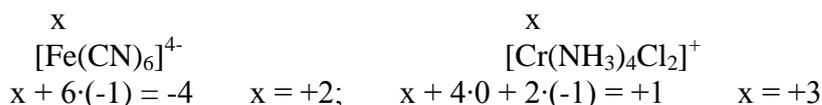
### МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

**Задание 2.** Определить степень окисления комплексообразователя:



Ответ.



Степень окисления комплексообразователя:



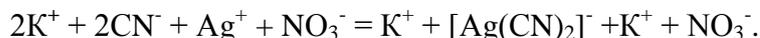
**Задание 3.** Получить и охарактеризовать координационное (комплексное) соединение: название, структура, первичная и вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости:  $K[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

Ответ.

1. Получение. Смешиванием растворов KCN и  $\text{AgNO}_3$ :

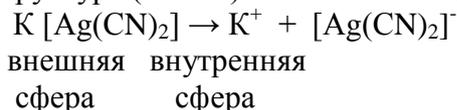


или в ионной форме:



2. Название - дицианоаргентат(I) калия.

3. Первичная диссоциация и структура (состав) комплексного соединения.



$\text{Ag}^+$  - комплексообразователь;  $\text{CN}^-$  - монодентатный лиганд.

Один лиганд  $\text{CN}^-$  связывается с комплексообразователем ( $\text{Ag}^+$ ) только одной связью, поэтому дентатность этого лиганда равна I. Количество координационных связей, которыми комплексообразователь связан со всеми лигандами, равно 2, следовательно, координационное число серебра в данном комплексном соединении равно 2.

4. Вторичная диссоциация комплексного иона.  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow 2\text{CN}^- + \text{Ag}^+$ .

5. Выражение константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$$

**Задание 4.** Указать тип гибридизации АО комплексообразователя в ионе  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

Ответ. Электронная формула атома Ag ...  $4d^{10}5s^1$ , а иона  $\text{Ag}^+$  ...  $4d^{10}5s^0$ . Координационное число равно 2, поэтому донорно-акцепторные связи образуют  $sp$ -гибридные орбитали и комплексный ион имеет линейное строение  $[\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}^+ \leftarrow \text{CN}^-]$ . Внутренние атомные орбитали имеют все спаренные электроны, и комплексный ион диамагнитный.

У иона  $\text{Ag}^+$  d-подуровень заполнен полностью, поэтому комплекс неокрашен.

### Вариант 1

1. Определение комплексных соединений, основные положения координационной теории Вернера.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_2[\text{NiF}_4]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексообразователя в ионе  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

### Вариант 2

1. Состав комплексных соединений. Внешняя и внутренняя координационные сферы. Комплексообразователь, лиганды, координационное число.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексообразователя в ионе  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

### Вариант 3

1. Классификация комплексных соединений. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Номенклатура комплексных соединений.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ;  $[\text{Cu}(\text{SCN})_3\text{Cl}]^{2-}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексообразователя в ионе  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

### Вариант 4

1. Типичные комплексообразователи. Факторы, определяющие способность атомов и ионов выступать в роли комплексообразователей. Координационное число комплексообразователя и факторы, определяющие его.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ;  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексообразователя в ионе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

### Вариант 5

1. Типичные лиганды. Молекулы и ионы в качестве лигандов. Факторы, определяющие их способность выступать в роли лигандов. Моно- и полидентатные лиганды.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ;  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексообразователя в ионе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

## Лабораторная работа “Комплексные соединения”

Комплексными соединениями называются соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплектные ионы, способные к существованию в водных растворах. Комплексные ионы при написании формул комплексных соединений отличают, заключая их в квадратные скобки. Связь между внешней и внутренней сферой ионная, поэтому комплексное соединение диссоциирует на комплексный ион и ионы внешней сферы. Последние в водных растворах находятся в свободном состоянии.



Для написания формулы комплексного соединения следует знать: заряд и координационное число комплексообразователя и заряд лигандов.

Заряд комплексного иона можно определить двумя способами:

а) По заряду внешней сферы, так как частица электронейтральна, то заряд комплексного иона равен по величине, но противоположен по знаку заряду ионов внешней сферы:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow 3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

б) По алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Определить заряд комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^x$  в соединении  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , степень окисления железа (+2).

Решение: заряд иона железа +2, а заряд шести ионов  $\text{CN}^-$  одноосновной синильной кислоты -6. Алгебраическая сумма зарядов -4. Следовательно, заряд комплексного иона -4.

При образовании комплексных ионов могут играть роль и силы электростатического взаимодействия между комплексообразователем и лигандами, и так называемые донорно-акцепторные связи - разновидность ковалентной связи. Поэтому в водных растворах диссоциация на ионы комплексообразователя и лиганды происходит лишь в небольшой степени. Следовательно, в растворе комплексного соединения наряду с комплексными ионами имеется некоторое число ионов, из которых образовался комплекс. Поэтому комплексные ионы в растворе можно рассматривать как слабый электролит.



При диссоциации комплексного иона между ним и исходными ионами устанавливается равновесие, которое так же, как равновесие в растворах слабого электролита, подчиняется закону действия масс и характеризуется константой равновесия. Константу диссоциации комплекса обычно называют константой нестойкости. Значение константой нестойкости показывает, насколько неустойчив данный комплекс. Чем меньше константа нестойкости комплекса, тем меньше распадается комплекс на исходные ионы, т. е. тем он устойчивее.

*Приборы и реактивы:* водяная баня, капельная пипетка, фильтровальная бумага, лакмусовая бумага, железный гвоздь; растворы: амилового спирта, NaOH ( $c_{\text{ЭКВ}}=2$  моль/л), аммиака (25%-ный), сульфата никеля ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), сульфата меди ( $c_{\text{ЭКВ}}=1$  моль/л), роданида аммония (насыщенный), гексациано (II) феррата калия ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), гексациано (III) феррата калия ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), хлорида бария ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), сульфата аммония, соли Мора, хлорида кобальта(II) ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), сульфата цинка ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), сульфата алюминия ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л).

**Опыт 1. Получение и исследование комплексного соединения сульфата тетраамминмеди (II).** Поместить в две пробирки по 10 капель раствора сульфата меди и добавить в одну из них 2 капли хлорида бария. На присутствие, какого иона указывает выпавший осадок? Во вторую пробирку поместить железный гвоздь и наблюдать выделение на его поверхности красноватого налета меди.

Образование аммиакатов меди. Налейте в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и подействуйте на него раствором KOH или NaOH. По каплям добавляйте в пробирку концентрированный раствор аммиака. Наблюдайте за растворением осадка и изменением окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ . Составьте уравнение реакции и отметьте цвет осадка. Полученный раствор разделить в две пробирки и провести те же два опыта, которые были проделаны с раствором медного купороса. Выпадает ли осадок при добавлении хлорида бария? Выделяется ли медь на железном гвозде? Написать уравнения всех проведенных реакций. Есть ли различие в

поведении сульфата меди и комплексной соли по отношению к каждому добавленному реактиву?

**Опыт 2. Образование аммиакатов серебра.** Налейте в пробирку раствор  $\text{AgNO}_3$ , чтобы жидкость покрывала дно пробирки, и добавьте туда несколько капель раствора  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$  до образования белого осадка. Составьте уравнение реакции. Прилейте к осадку концентрированный раствор аммиака до его растворения. Составьте уравнение реакции, зная, что координационное число серебра равно двум.

**Опыт 3. Гидрохсокомплексы (анионные комплексы).** В три пробирки поместить раздельно растворы солей цинка, хрома (III) и алюминия и в каждую из них добавлять по каплям раствор щелочи. Наблюдать вначале выпадение осадков, а затем их растворение в избытке щелочи. Написать уравнения протекших реакций, учитывая, что образуются растворимые гидрохсокомплексы, содержащие ионы  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$  и  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Гидроксиды цинка, хрома и алюминия растворяются также в кислотах, указать их тип.

**Опыт 4. Электролитическая диссоциация  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Требуется доказать, что гексациано(III)феррат калия (красная кровяная соль) диссоциирует на ионы калия и комплексные ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . С этой целью сопоставляют свойства растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Налейте в пробирку 1-2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$  и подействуйте на него раствором  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ . Напишите уравнение реакции. Прделайте то же с раствором  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Почему в этом случае осадка не образуется? Таким же образом испытайте растворы обоих веществ, подействовав на каждый из них раствором роданида аммония. В случае  $\text{FeCl}_3$  появляется красное окрашивание, в случае  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  окраска раствора не меняется. Сделайте вывод.

**Опыт 5. Прочность комплексных ионов. а) Сравнительная устойчивость роданидного комплекса кобальта в воде и спирте.** Получить в пробирке тетрароданокобальтат(II) аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ , добавляя к 4-5 каплям насыщенного раствора хлорида кобальта (II) 10-12 капель насыщенного раствора роданида аммония. Наблюдать появление лиловой окраски комплексного соединения. Разделить раствор на 2 пробирки, в одну из них добавить амиловый спирт, в другую – воду. Как изменяется окраска в каждой пробирке? Написать уравнения реакций: образования комплексного соединения, его диссоциации и диссоциаций комплексного иона. В воде или спирте диссоциация комплексного иона протекает полнее?

**б) Диссоциация двойных солей.** В трех пробирках приготовить раствор двойной соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , внося в каждую по 8-10 капель воды и по одному микрошпателью соли. В одну пробирку к раствору соли Мора добавить 6-8 капель раствора сульфида аммония, в другую – столько же раствора хлорида бария. Выпавший черный осадок представляет собой сульфид железа (II). Отметить цвет осадков и написать ионные уравнения реакций их образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции? В третью пробирку добавить 8-9 капель раствора  $\text{NaOH}$  и нагреть почти до кипения. Подержать над пробиркой лакмусовую бумажку, смоченную дистиллированной водой. По изменению окраски лакмуса и до запаха определить, какой газ выделяется из пробирки. Написать ионное уравнение протекающей реакции его образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывает эта реакция? Учитывая результаты опыта, написать уравнение электролитической диссоциации соли Мора. Проверить действием раствора сульфида аммония, обнаруживаются ли ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдается ли выпадение черного осадка  $\text{FeS}$ ?

#### Контрольные вопросы и упражнения

1. Составьте уравнения электролитической диссоциации  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ;  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

2. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях и привести их названия:

а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ; б)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ ; в)  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ ; г)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ; д)  $\text{Ca}[\text{ZrF}_6]$ .

ОПЫТ 6. Влияние концентрации раствора на комплексообразование.

## ЛЕКЦИЯ № 17. "Химия элементов"

**Основные понятия: макроэлемент, микроэлемент, органоген, металлы жизни, биогенные элементы, токсиканты.**

Решающее значение в использовании живыми организмами тех или иных химических элементов принадлежит соотношению различных их свойств, их доступности для организмов в окружающей среде, а также способности организмов избирательно поглощать и концентрировать их. С точки зрения химии естественный отбор элементов сводился к отбору таких элементов, которые способны к образованию, с одной стороны, достаточно прочных, а с другой - лабильных химических связей.

Благодаря естественному отбору основу живых систем составляют только шесть элементов: углерод (С), водород (Н), кислород (О), азот (N), фосфор (P) и сера (S), - получивших название **органогены**. Общая массовая доля этих элементов в организме человека составляет 97,3 %. Из них: С - 21,0, Н - 9,7, О - 62,4, N - 3,1, P - 0,95 и S - 0,16 %. Для органогенов характерно прежде всего исключительное разнообразие образуемых ими связей, что определяет многообразие биомолекул в живых организмах. Органогены образуют в основном водорастворимые соединения, что способствует их концентрированию в живых организмах, содержащих более 60 % воды.

Наряду с органогенами непосредственное и активное участие в самом ходе жизненных процессов, т. е. в обмене веществ, принимают следующие 10 элементов: К, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo - так называемые металлы жизни; на их долю в организме приходится 2,4 %. Содержание этих элементов в теле человека массой 70 кг составляет (в г): кальция - 1700, калия - 250, натрия - 70, магния - 42, железа - 5, цинка - 3, меди - 0,2, марганца, кобальта и молибдена, вместе взятых, менее 0,1. Все металлы жизни в организме или находятся в виде свободных катионов, или являются ионами-комплексобразователями, связанными с биолигандами. В виде свободных катионов находятся только натрий и калий, катионы кальция и магния встречаются как в свободном, так и в связанном состоянии (в виде комплексов или водонерастворимых соединений). Катионы остальных металлов жизни в основном входят в состав биокомплексов организма, устойчивость которых варьирует в широких пределах.

Все элементы-органогены и металлы жизни содержатся не только в организме человека, но также имеют широкую распространенность в земной коре и водах океана, что наглядно иллюстрирует. Согласно приведенным данным, строго в соответствии с предположением В. И. Вернадского, между элементным составом человеческого организма, океана и земной коры прослеживаются определенные взаимосвязи, указывающие на единство живой и неживой природы и подтверждающие основные законы диалектики: перехода количества в качество, единства и борьбы противоположностей, отрицание отрицания.

**Биогенными элементами** называют элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности различных клеток организмов.

Перечислить все биогенные элементы в настоящее время невозможно из-за трудности определения очень низких концентраций элементов и установления их биологических функций. Однако биогенность следующих неметаллов: F, Cl, Br, I, Si, Se, As и металлов: Li, Ba, Sr, Sn, Ti, V, Cr практически не вызывает сомнений. Суммарное содержание всех этих элементов в организме составляет меньше 0,3 %, из них 0,08 % приходится на хлор. Содержание остальных биогенных элементов находится в пределах  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  %.

Элементы, содержание которых в организме **больше  $10^{-3}$  %**, называют **макроэлементами**. Главная функция их состоит в построении тканей и поддержании осмотического, водно-электролитного, кислотно-основного, окислительно-восстановительного и металло-лигандного гомеостаза.

Элементы, содержание которых в организме находится в пределах  **$10^{-6}$ – $10^{-3}$  %**, называют **микроэлементами**. Они входят в состав ферментов, гормонов, витаминов и других биологически активных соединений, в основном в качестве комплексобразователей или активато-

ров обмена веществ. Микроэлементы неравномерно распределяются между тканями и органами. Большинство микроэлементов в максимальных концентрациях содержатся в ткани печени, поэтому печень рассматривается как депо для микроэлементов. Отдельные микроэлементы проявляют особое сродство к определенным тканям. Например, повышенное содержание иода наблюдается в щитовидной железе, фтора – в эмали зубов, цинка – в поджелудочной железе, молибдена – в почках, бария – в сетчатке глаза, стронция – в костях, а марганца, брома, хрома – в гипофизе. Количественное содержание микроэлементов в организме человека подвержено значительным колебаниям и зависит от ряда условий: возраста, пола, времени года и суток, условий труда, вида трудовой деятельности, а также различных физиологических (беременность, лактация) и патологических состояний. Изменения в распределении микроэлементов между тканями организма могут служить диагностическим тестом и прогнозом того или иного заболевания, а также использоваться в судебно-медицинской экспертизе.

Для нормального протекания физиологических процессов в организме должен поддерживаться определенный уровень насыщения тканей микроэлементами, т. е. микроэлементный гомеостаз. В поддержании оптимального уровня микроэлементов в организме участвуют гормоны. Содержание микроэлементов ниже или выше этого уровня приводит к серьезным последствиям для здоровья человека.

Дефицит, жизненная необходимость и токсичность элемента представляются в виде зависимости "количество элемента в пище (доза) – реакция организма". Горизонтальный участок кривой (плато) описывает область доз, соответствующих оптимальному росту, здоровью, размножению. Большая протяженность плато указывает на малую токсичность элемента и на способность организма адаптироваться к значительным изменениям содержания этого элемента. Узкое плато свидетельствует о резком переходе от необходимых организму количеств к опасным для жизни, т. е. о токсичности элемента. В этом случае незначительное увеличение дозы микроэлемента может привести к летальному исходу. Именно поэтому микроэlementы: Be, Ba, As, Pb, Cd, Hg, Tl – называются *элементами-токсикантами*.

Токсикация экосистем Земли происходит многими неорганическими и органическими веществами. Некоторые газообразные неорганические вещества в соединении с содержащимися в атмосфере парами воды образуют кислоты, способствующие выпадению кислотных дождей. Кислотные дожди – это атмосферные осадки, pH которых ниже 5,5. Закисление осадков чаще происходит вследствие попадания в атмосферу оксидов серы и азота.

Среди зерновых злаковых культур к загрязнению атмосферы наиболее устойчивы рожь, затем ячмень, озимая пшеница и яровая пшеница. Крестоцветные культуры более устойчивы, чем бобовые. Дикорастущие растения обладают более высокой выживаемостью в условиях загрязненного воздуха, чем культурные.

У растений  $\text{SO}_2$  нарушает процессы фотосинтеза, дыхания и транспорта органических веществ. Замедляется их рост, повреждаются их листья, снижается продуктивность. Токсичной для растений является концентрация в воздухе диоксида серы  $20 \text{ мкг/м}^3$ . Серная кислота, образующаяся при соединении серного ангидрида с атмосферной водой, повреждает в первую очередь зеленые ткани растений. Это приводит к ухудшению физиологического состояния древесных растений, к их усыханию. При весеннем таянии снега серная кислота вызывает кислотный шок у корней растений. Корни частично усыхают, начало вегетации растений запаздывает на несколько недель.

Тяжелые металлы попадают в окружающую среду вместе со сбросами промышленных предприятий, в результате работы автотранспорта, а также с орошаемыми сточными водами, удобрениями, пестицидами. Орошение сточными водами приводит к загрязнению почв такими микроэлементами, как B, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn и др. С фосфорными удобрениями на поля вносят As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb, V, Zn; при известковании – Ba, Cd, Cu, F, Hg, Mn, Pb, Sr, Zn; с азотными удобрениями – As, Br, Cd, Cr, Co, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn; с органическими – As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Zn; с пестицидами – As, B, Cr, Cu, Hg, Pb, V, Zn.

Тяжелые металлы, поступающие на поверхность почвы, накапливаются в почвенной толще, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции. Тяжелые металлы поступают в растения из почвы. Животные и человек получают их с пищей. В связи с этим концентрация тяжелых металлов в растениях зависит от их содержания в почве, а в теле животных – от их количества в пище.

Животные поглощают только подвижные формы элементов, поэтому концентрация загрязнителя в животных будет отражать фактическую загрязненность экосистемы, а не потенциальную, которую получают при определении концентрации загрязнителя в почве или в растениях. К жизненно важным для растений микроэлементам относятся В, Со, Сu, Fe, Mn, Si, Zn; к металлам, необходимым в питании животных и человека, – Со, Сu, Fe, I, Mn, Мо, Ni, Si, V, Zn. Микроэлементы участвуют в таких важнейших биохимических процессах, как дыхание (Fe, Сu, Zn, Mn, Со), фотосинтез (Mn, Сu), синтез гумуса (Сu), фиксация и ассимиляция некоторых важных питательных веществ (например, азота, серы).

Как недостаток, так и избыток микроэлементов отрицательно сказывается на развитии растений. С недостатком меди связаны суховершинность плодовых деревьев. При недостатке цинка развивается розеточная болезнь плодовых деревьев, пятнистость листьев у цитрусовых, побеление верхушки у кукурузы, прекращение роста. *Избыточное содержание стронция в почвах приводит к образованию у растений уродливых форм.* При молибденовой недостаточности установлено появление пятнистости и свертывания листьев у томата. Недостаток марганца приводит к заболеванию хлорозом бобовых, овса, сахарной свеклы. *Азотфиксацию у бобовых стимулирует молибден, кобальт и ванадий.*

Предельные фитотоксичные для растений концентрации микро-элементов в поверхностном слое почвы по разным литературным источникам составляют для Tl – 1, Ag – 2, Hg – 0,3–5, Cd – 3–8, Se – 5–10, Be – 10, As – 15–50, Sb, Sn – 50, Cr – 75–100, Cu – 60–125, Zn – 70–400, Mn – 1500–3000 мг/кг сухой массы. У сельскохозяйственных растений As в избыточном количестве вызывает появление красно-бурых некротических точек на старых листьях, пожелтение или покоричневение корней, В – хлороз краев и концов листьев, Со – межжилковый хлороз молодых листьев, побеление краев и кончиков листьев, Сu – темно-зеленую окраску листьев, появление толстых, похожих на колючую проволоку корней, Fe – темно-зеленую окраску листьев, Zn – хлороз и некроз концов листьев, межжилковый некроз молодых листьев, повреждение корней, похожих на колючую проволоку.

Почти во всех водо-, щелоче-, кислоторастворимых соединениях токсичны 12 из тяжелых металлов (Be, Cr, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Te, Pb), а также алюминий. Они проявляют сильно выраженные токсические свойства при самых низких концентрациях. Тяжелые металлы представляют наибольшую угрозу на первых стадиях развития сельскохозяйственных растений (проростков, всходов). Под их действием ухудшается рост корней, побегов, происходит некроз листьев. Как в открытом, так и в защищенном грунте не рекомендуется выращивать сельскохозяйственные культуры на расстоянии менее 5–7 км от источников выбросов тяжелых металлов.

Ученые уже давно занимаются изучением состава земной коры. Условно было принято, что оболочка Земли (литосфера) простирается до глубины 16 км., а ее масса равна  $2,2-2,5 \cdot 10^{19}$ . Для определения ее состава применяют обычные аналитические методы - анализируют горные породы, глину, гранит, слюды и т.д. Затем определяют распространенность проанализированных горных пород и рассчитывают среднее процентное содержание элементов в земной коре. Первые таблицы состава земной коры опубликовал в 1889 г. американский геофизик Франк Кларк.

Из элементов первой группы наиболее распространены в природе щелочные металлы натрия, калий. Лития и рубидия в земной коре примерно в 100-1000 раз меньше. Еще реже встречается цезий. Все эти элементы относятся к редким. Однако в природе они так же широко распространены, как, например, олово, свинец и многие другие металлы. Редкими эти элементы называются потому, что они, за исключением лития не образуют самостоятельных месторождений и относятся к рассеянным элементам. В горных породах они находятся в небольших количествах, поэтому, несмотря на значительную распространенность, соли рубидия и цезия стоят очень дорого. Больше всего в природе легких металлов.

## Питание растений

Из воздуха и воды растения получают углерод, водород и кислород, которые необходимы им для жизни. Из почвы растения получают макро- и микроэлементы - основные элементы питания.

### *Макроэлементы:*

Азот способствует росту растений, обеспечивает зеленую окраску, высокое содержание белка и урожай.

Фосфор – это скорость проращивания, рост здоровых корней, качественный урожай.

Калий - это здоровье растений, качество семян и клубней, устойчивость к заморозкам.

Кроме этих трех основных элементов питания требуются в меньшем количестве и несколько менее важны:

Кальций отвечает за раннее развитие корней, большую мощность растения и образование семян.

Магний участвует в образовании хлорофилла, масел, жиров.

Сера способствует росту корней, нужна для образования семян и зеленой окраски.

### *Микроэлементы:*

Железо участвует в образовании хлорофилла, который придает растениям зеленую окраску.

Бор оказывает влияние на проращивание семян, увеличивает урожай.

Медь оказывает влияние на ферментные системы во вновь образуемых тканях.

Цинк участвует в образовании хлорофилла.

Марганец отвечает за проращивание семян и мощность растений.

Хлор необходим для роста растений.

Молибден участвует в фиксации азота микроорганизмами и в процессах, связанных с превращением азота в растениях.

Мульчирование. Мульча повышает плодородие почвы, защищает структуру почвы от разрушения, способствует размножению полезной почвенной микрофлоры. Мульча из хвои отпугивает слизней, из соломы – колорадского жука. Но, нужно иметь в виду, что под слоем органической мульчи могут размножаться вредители, а во влажную холодную погоду увеличивается опасность грибных болезней,- поэтому выбирайте мульчу, исходя из особенностей почвенного участка.

## ЛЕКЦИЯ № 18. ‘Химия полимеров. Химия вяжущих веществ’

План:

1. Полимеры. Методы синтеза полимеров.
2. Классификация органических полимеров.
3. Классификация вяжущих веществ.

### 1. Полимеры. Методы синтеза полимеров

**Полимеры (ВМС)** – это вещества с очень большой молекулярной массой, молекулы которых построены из множества повторяющихся элементарных звеньев, образующихся в результате взаимодействия одинаковых или разных простых молекул (мономеров).

Различают неорганические (сера  $S_8$  состоит из 8 атомов, асбест, глины, алмаз, графит, кристаллический  $SiO_2$ ), органические и элементоорганические (полиорганосилоксаны - силиконы) полимеры.

Полимеры получают методами полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация – это реакция образования полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера). Полимеризация характерна для соединений с кратными связями (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилакрилат).

Поликонденсация – процесс образования полимеров за счет взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных мономеров, идущий с отщеплением побочного низкомолекулярного вещества. Поликонденсацией получают фенолоформальдегидные смолы, нейлон, капрон.

## 2. Классификация органических полимеров

**По происхождению** органические полимеры подразделяются:

- ✚ Природные (растительного и животного происхождения) – целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук;
- ✚ Модифицированные (получают путем переработки природных полимеров) – эфиры целлюлозы;
- ✚ Синтетические (получают путем синтеза из низкомолекулярных веществ) – полиэтилен, полистирол, синтетические каучуки, лавсан, капрон, нитрон.

**По составу основных цепей** макромолекул:

- ✚ Карбоцепные – цепи построены только из атомов углерода;
- ✚ Гетероцепные – в цепях кроме атомов углерода содержатся атомы других многовалентных элементов (кислорода, азота, серы);
- ✚ Элементорганические – в основных цепях которых атомы углерода могут и не содержаться но они входят в состав боковых цепей (например, кремнийорганические полимеры, в основной цепи макромолекул которых чередуются атомы кремния и кислорода, а в боковых цепях к атомам кремния присоединены углеводородные радикалы).

**По строению макромолекул:**

- ✚ Линейные – от основной цепи нет значительных ответвлений (целлюлоза);
- ✚ Разветвленные – к основной цепи присоединены более или менее значительные по своей длине боковые цепи (амилопектин);
- ✚ Сетчатые – макромолекулы состоят из замкнутых циклов (фенолформальдегидные смолы, резины);

**По отношению к нагреванию:**

- ✚ Термопластичные – свойства которых обратимо изменяются при многократных нагревании и охлаждении;
- ✚ Термореактивные – свойства которых при нагревании изменяются необратимо и не могут быть восстановлены при последующем охлаждении.

Особые свойства полимеров являются следствием большой величины их макромолекул.

1. Полимеры не имеют определенной температуры плавления, плавятся в широком интервале температур, некоторые разлагаются ниже температуры плавления;
2. Не подвергаются перегонке, так как разлагаются при нагревании;
3. Не растворяются в воде или растворяются с трудом.
4. Обладают высокой прочностью.
5. Инертны в химических средах, устойчивы к воздействию окружающей среды.

## 3. Классификация вяжущих веществ

**Вяжущими веществами** называют материалы, способные в определенных условиях (при смешивании с водой, нагревании и др.) образовывать пластично-вязкое тесто, которое самопроизвольно или под действием определенных факторов со временем затвердевает. Переходя из пластично-вязкого состояния в камневидное, вяжущие вещества могут скреплять между собой камни (например, кирпич) или зерна песка, гравия и щебня. Это свойство вяжущих используется для получения бетонов, строительных растворов различного назначения, силикатного кирпича, асбестоцемента и других безобжиговых искусственных каменных материалов.

Начало использования человеком вяжущих открыло новую эпоху в строительстве: вместо обтесывания камней строители с помощью вяжущих и камней произвольной формы могли делать любые конструкции, не беспокоясь о плотном прилегании одного камня к другому.

Современные вяжущие вещества в зависимости от состава делят на:

- **неорганические** (известь, цемент, гипсовые вяжущие и др.), которые для перевода в рабочее состояние смешивают с водой (реже с водными растворами солей);
- **органические** (битумы, дегти, синтетические полимеры и олигомеры), которые переводят в рабочее состояние нагревом либо с помощью органических растворителей, либо они сами представляют собой вязкопластичные жидкости.

В строительстве в основном используют неорганические (минеральные) вяжущие вещества.

подавляющее число неорганических вяжущих способно твердеть *самопроизвольно*, без создания каких-либо условий. Однако находят применение и вяжущие, которые твердеют при определенных условиях и при введении специальных добавок, например вяжущие *автоклавного твердения*, способные твердеть только в среде насыщенного водяного пара при температуре 150...200°C и при повышенном давлении (в автоклаве). К последним относятся известково-кремнеземистые, известково-золевые, известково-шлаковые и другие вяжущие.

Главным качественным показателем неорганических вяжущих является отношение к воздействию воды. По этому признаку их делят на **воздушные и гидравлические**.

**Воздушные вяжущие** способны затвердевать и длительно сохранять прочность только на воздухе. По химическому составу можно выделить четыре группы воздушных вяжущих:

- 1 — известковые, состоящие, в основном, из гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
- 2 — гипсовые, состоящие из сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CaSO}_4$ );
- 3 — магнезиальные, главным компонентом которых служит  $\text{MgO}$ ;
- 4 — жидкое стекло — раствор силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) или калия. Последнее из-за способности сохранять прочность в кислых средах называют кислотоупорным вяжущим.

**Гидравлические вяжущие** способны твердеть и длительное время сохранять прочность не только на воздухе, но и в воде. Причем, находясь в воде, они могут повышать свою прочность. По химическому составу гидравлические вяжущие представляют собой сложные системы, состоящие в основном из соединений четырех оксидов:  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Эти соединения образуют **основные типы** гидравлических вяжущих (приводятся в исторической последовательности):

- 1) гидравлическая известь и романцемент;
- 2) силикатные цементы, состоящие преимущественно из силикатов кальция (портландцемент и его разновидности);
- 3) алюминатные цементы, состоящие в основном из алюминатов кальция (глиноземистый цемент и его разновидности);
- 4) вяжущие этtringитового типа, основными компонентами которых являются алюминаты кальция и сульфат кальция (расширяющиеся и безусадочные цементы).

Главнейшие показатели качества вяжущих как воздушных, так и гидравлических — прочность и скорость твердения.

**Цементы** это порошкообразные минеральные вяжущие материалы, образующие при взаимодействии с водой или водными растворами солей пластичную массу, превращающуюся со временем в твердое камневидное тело. Наибольшее распространение получил так называемый **портландцемент** (от названия г. Портленд в Великобритании), содержащий главным образом высокоосновные силикаты кальция:

химический состав портландцемента (без добавок), в % по массе: 62-76%  $\text{CaO}$ , 20-23%  $\text{SiO}_2$ , 4-7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2-5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1-5%  $\text{MgO}$ ;

минералогический состав, в % по массе: твердые растворы на основе  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , или  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (алкит, 45-65%),  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , или  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (белит, 15-30%), алюминат кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (3-14%), алюмоферрат(III) кальция  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (10-18%).

Известны отличающиеся составом и назначением различные виды портландцемента, например, высокопрочный, быстротвердеющий, гидрофобный и др., его смеси с гранулированным шлаком (шлакопортландцемент) и горными породами — пуццоланами — трепелом, туфом, пемзой (пуццолановый портландцемент). Другие распространенные виды цементов — глиноземистый, гипсоглиноземистый расширяющийся.

Производство цементов включает приготовление сырьевой смеси (дробление исходных материалов, их тонкий помол, перемешивание, корректировка химического состава смеси), обжиг сырьевой смеси, тонкий помол обожженного продукта (клинкера) до порошкообразного состояния вместе с небольшим количеством гипса, активными (шлак, зола, гемза) и неактивными при взаимодействии с водой (кварц, карбонатные породы) минеральными добавками и другими веществами, придающими цементам нужные свойства (напр., пластификаторы, гидрофобные добавки).

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743 с.
2. Василевская, Е. А. Методы решения задач по общей химии: учеб. пособие / Е. А. Василевская, Т. В. Свиридова. – Минск: Вышэйш. шк., 2007. – 128 с.: ил.
3. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие для вузов / З. Е. Гольбрайх. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
4. Коровин, Н. В. Общая химия: учебник для технических направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.: ил.
5. Руководство к изучению курса «Общая и неорганическая химия»: пособие для студентов нехим. спец. / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И. Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
6. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.

### Дополнительная

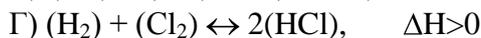
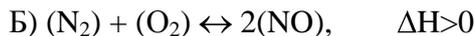
7. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович [и др.]. – Минск: Вышэйш. шк., 2003. – 96 с.
8. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
9. Колотыркин, Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 2005. – 388 с.
10. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1996. – 560 с.
11. Практикум по неорганической химии / А. А. Алешин [и др.]. – М.: Издат. центр «Академия», 2004. – 384 с.
12. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

## ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНТРОЛЯ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ»

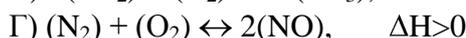
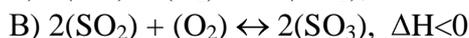
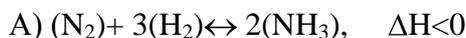
- 1) Порядковый номер азота: А) 7;Б) 5;В) 4;Г) 3.
- 2) Химическим символом S обозначается элемент:  
А) сера;Б) кислород;В) фтор;Г) углерод.
- 3) Из перечисленных элементов неметаллом является:  
А) железо; Б) медь; В) алюминий; Г) кислород.
- 4) Простым веществом является:  
А) С;Б) CO<sub>2</sub>;В) H<sub>2</sub>O;Г) NaCl
- 5) Сложным веществом является:  
А) С; Б) O<sub>2</sub>; В) H<sub>2</sub>; Г) NaCl
- 6) Что из перечисленного **НЕ** относится к газам:  
А) песок; Б) кислород; В) озон; Г) азот?
- 7) В каком ряду указаны формулы кислот:  
А) Li<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>;Б) NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>;  
В) CaHPO<sub>3</sub>, NaCl, KNO<sub>3</sub>; Г) HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 8) Молярная масса азотной кислоты HNO<sub>3</sub> равна(г/моль):  
А) 63; Б) 18; В) 126 Г) 36.
- 9) Что из перечисленного **НЕ** является химическим процессом:  
А) фотосинтез; Б) гидролиз; В) электролиз; Г) таяние льда?
- 10) Формулы только оксидов указаны в ряду:  
А) SO<sub>3</sub>, BaO, CuO;Б) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>;  
В) HCl, NaOH, O<sub>2</sub>; Г) Ba(OH)<sub>2</sub>, NaOH, Zn(OH)<sub>2</sub>
- 11) Что из перечисленного **НЕ** является солью:  
А) NaCl; Б) KBr; В) CaCO<sub>3</sub>; Г) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?
- 12) Соли серной кислоты называются:  
А) сульфаты; Б) карбонаты; В) нитраты; Г) силикаты.
- 13) Химическая формула азотной кислоты:  
А) HCl; Б) HNO<sub>3</sub>; В) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Г) HF.
- 14) Химическая формула гидроксида натрия:  
А) HCl; Б) NaOH; В) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Г) HF.
- 15) Химическая формула магний гидрофосфата:  
А) MgO Б) Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> В) MgHPO<sub>4</sub> Г) Mg(OH)<sub>2</sub>
- 16) Химическое соединение Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> называется:  
А) барий нитрат; Б) барий нитрит; В) барий оксид; Г) барий гидроксид
- 17) Соли угольной кислоты называются:  
А) сульфаты; Б) карбонаты; В) нитраты; Г) силикаты.
- 18) Число электронов в атоме серебра –108 А) 47; Б) 94; В) 50; Г) 216.
- 19) Масса 44,8 л O<sub>2</sub>. равна(г): А) 64; Б) 32; В) 16; Г) 48.
- 20) Массовая доля кальция в соединении CaCO<sub>3</sub> равна(%):  
А) 40; Б) 12; В) 48; Г) 60.
- 21) Относительная плотность газа по водороду равна 16.  
Определите относительную молекулярную массу газа:  
А) 2; Б) 4; В) 32; Г) 20.
- 22) С каким веществом взаимодействует раствор гидроксида калия:  
А) Ca(OH)<sub>2</sub>; Б) CH<sub>3</sub>COOK; В) ZnSO<sub>4</sub>; Г) Mg(OH)<sub>2</sub>?
- 23) Какой из указанных оксидов реагирует с водой:  
А) NO; Б) CaO; В) SiO<sub>2</sub>; Г) CO?
- 24) Какое из веществ нерастворимо в воде:  
А) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;Б) NaCl; В) BaSO<sub>4</sub>;Г) CuSO<sub>4</sub>?
- 25) Количество моль, которое содержится в 17 г H<sub>2</sub>S равно(n=m/M):

- А) 0,5; Б) 1,0; В) 0,25; Г) 0,1.
- 26)** Какой газ окрасит влажную лакмусовую бумажку в синий цвет:  
А)  $\text{NO}_2$ ; Б)  $\text{NH}_3$ ; В)  $\text{NO}$ ; Г)  $\text{CO}$ ?
- 27)** Как называется вода, входящая в состав кристаллогидратов:  
А) дистиллированная; Б) гидроксидная;  
В) кристаллизационная; Г) адсорбционная?
- 28)** Закон эквивалентов:  
А) Масса веществ до реакции равна массе веществ после реакции;  
Б) Вещества реагируют и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам;  
В) При повышении температуры на  $10\text{ }^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.  
Г) В равных объемах при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул
- 29)** Молярная масса эквивалента вещества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  равна (г/моль):  
А) 74; Б) 37; В) 148; Г) 30.
- 30)** Молярная масса эквивалента вещества  $\text{HNO}_3$  равна (г/моль):  
А) 63; Б) 126; В) 21; Г) 30.
- 31)** Сколько электронов находится на р- подуровне:  
А) 2; Б) 6; В) 10; Г) 14?
- 32)** Электронная формула стационарного состояния атома кислорода:  
А)  $1s^2 2s^2 2p^4$ ; Б)  $1s^2 2s^2 2p^6$ ; В)  $1s^2 2s^2$ ; Г)  $1s^2 2s^2 2p^3$ .
- 33)** Какой из указанных элементов имеет наибольшую электроотрицательность: А) O; Б) N; В) Cl; Г) S?
- 34)** Электроотрицательность – это способность элемента смещать электронную плотность других атомов. Как изменяется этот показатель в ряду Al, Si, P, S, Cl?:  
А) увеличивается; Б) уменьшается;  
В) сначала уменьшается, потом увеличивается; Г) не изменяется.
- 35)** В какой группе Периодической системы находятся галогены (F, Cl, Br, I, At): А) V; Б) VII; В) VI; Г) IV?
- 36)** В какой группе Периодической системы находятся халькогены (O, S, Se, Te, Po): А) V; Б) VII; В) VI; Г) IV?
- 37)** Ионной связью образована частица: А)  $\text{O}_2$ ; Б)  $\text{N}_2$ ; В)  $\text{NaCl}$ ; Г) C
- 38)** Ковалентной полярной связью образована молекула:  
А)  $\text{O}_2$ ; Б)  $\text{HCl}$ ; В)  $\text{N}_2$ ; Г)  $\text{H}_2$
- 39)** Ковалентной неполярной связью образована молекула:  
А)  $\text{H}_2$ ; Б)  $\text{H}_2\text{O}$ ; В)  $\text{HCl}$ ; Г)  $\text{NH}_3$
- 40)** Уравнение первичной диссоциации комплексного соединения  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ :  
А)  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{K}^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ;  
Б)  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ ;  
В)  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ag}^+ + (\text{CN})_2$ ;  
Г)  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{Ag}^+ + [\text{K}(\text{CN})_2]^-$
- 41)** Комплексообразователем в комплексном соединении  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  является: А)  $\text{K}^+$ ; Б)  $\text{Ag}^+$ ; В)  $\text{CN}^-$ ; Г)  $[\text{Ag}^+(\text{CN})_2]^-$
- 42)** В комплексном ионе  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  степень окисления комплексообразователя равна: А) +2; Б) -1; В) 0; Г) -2.
- 43)** Лигандом в комплексном соединении  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  является:  
А)  $\text{K}^+$ ; Б)  $\text{Ag}^+$ ; В)  $\text{CN}^-$ ; Г)  $[\text{Ag}^+(\text{CN})_2]^-$
- 44)** В комплексном ионе  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  координационное число комплексообразователя равно: А) 4; Б) 1; В) 0; Г) 2.
- 45)** В каком из комплексов заряд комплексообразователя равен +3:  
А)  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ; Б)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  
В)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ; Г)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ?
- 46)** В каком из комплексов координационное число равно 6:  
А)  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ; Б)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ; В)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ; Г)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ?

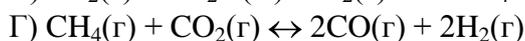
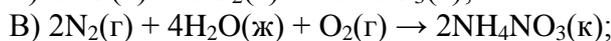
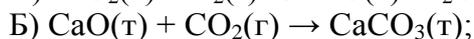
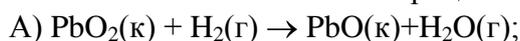
47) Экзотермические реакции идут с выделением теплоты. Укажите экзотермический процесс:



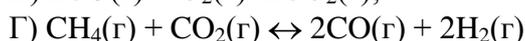
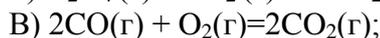
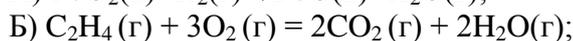
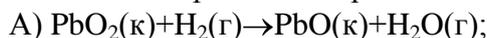
48) Эндотермические реакции идут с поглощением теплоты. Укажите эндотермический процесс:



49) В гомогенных реакциях реагирующие вещества находятся в одинаковых фазовых состояниях. Укажите гомогенный процесс:



50) В гетерогенных реакциях реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях. Укажите гетерогенный процесс:



51) Правило Вант-Гоффа:

А) Масса веществ до реакции равна массе веществ после реакции;

Б) Вещества реагируют и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам;

В) При повышении температуры на  $10\text{ }^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

Г) В равных объемах при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул

52) Как изменится скорость реакции  $2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{H}_2\text{O})$ , если давление в системе увеличить в 3 раза?

А) увеличится в 3 раза; Б) увеличится в 9 раз;

В) увеличится в 27 раз; Г) увеличится в 2 раза.

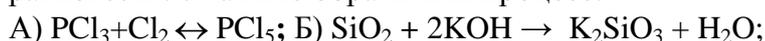
53) Для некоторой реакции  $\gamma=3$ . На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз?

А)  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ; Б)  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ; В)  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; Г)  $30\text{ }^\circ\text{C}$

54) Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества (в виде осадка или газа), называются *необратимыми*. Укажите необратимый процесс.



55) *Обратимые реакции* не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Укажите обратимый процесс.



56) Определить смещение равновесия в реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3, \Delta\text{H} < 0$  при увеличении концентрации  $\text{H}_2$ .

А) сместится влево; Б) сместится вправо;

В) не изменится; Г) нет правильного ответа.

57) Как можно охарактеризовать растворимость вещества?

А) растворимость определяется массой или объемом вещества, способного растворяться в определенном объеме или массе растворителя, образуя насыщенный раствор;

- Б) растворимость - это способность вещества подчиняться закону постоянства состава;  
 В) растворимость - это однородность состава;  
 Г) растворимость - это способность проявлять гетерогенные свойства.
- 58)** Укажите газ, обладающий НАИМЕНЬШЕЙ растворимостью в воде: А) аммиак; Б) азот; В) фтороводород; Г) хлороводород.
- 59)** Массовая доля вещества ( $\omega$ ) рассчитывается по формуле:  
 А)  $\omega(x) = m(x) / m(p-ра)$ ; Б)  $\varphi(x) = V(x) / V(p-ра)$ ;  
 В)  $C(x) = n(x) / V(p-ра)$ ; Г)  $b(x) = n(x) / m(p-ля)$ .
- 60)** Молярная концентрация вещества ( $C$ ) рассчитывается по формуле: А)  $\omega(x) = m(x) / m(p-ра)$ ; Б)  $\varphi(x) = V(x) / V(p-ра)$ ;  
 В)  $C(x) = n(x) / V(p-ра)$ ; Г)  $b(x) = n(x) / m(p-ля)$ .
- 61)** Моляльная концентрация вещества ( $b$ ) рассчитывается по формуле: А)  $\omega(x) = m(x) / m(p-ра)$ ; Б)  $\varphi(x) = V(x) / V(p-ра)$ ;  
 В)  $C(x) = n(x) / V(p-ра)$ ; Г)  $b(x) = n(x) / m(p-ля)$ .
- 62)** Определите массовую долю (%) растворенного вещества в растворе, образующемся при добавлении 800 мл воды к 200 г соли.  
 А) 8; Б) 16; В) 20; Г) 30.
- 63)** Неэлектролитом является:  
 А) сера; Б) хлорид натрия; В) серная кислота; Г) гидроксид калия.
- 64)** К электролитам относятся вещества, указанные в ряду:  
 А) сера; углерод, бензол;  
 Б) хлорид натрия; серная кислота, гидроксид калия  
 В) резина, пластмассы, глюкоза;  
 Г) водород, азот, метан.
- 65)** Какой из приведенных гидроксидов растворим в воде:  
 А)  $Cu(OH)_2$ ; Б)  $Mg(OH)_2$ ; В)  $Ba(OH)_2$ ; Г)  $Be(OH)_2$ ?
- 66)** Какая соль нерастворима в воде:  
 А)  $Ca(NO_3)_3$ ; Б)  $BaCl_2$ ; В)  $BaSO_4$ ; Г)  $Na_2SO_4$ ?
- 67)** Укажите сильный электролит:  
 А)  $H_2SiO_3$ ; Б)  $H_3PO_4$ ; В)  $HCl$ ; Г)  $CH_3COOH$ .
- 68)** Какая из предложенных частиц не расписывается на ионы?  
 А)  $Ca(NO_3)_3$ ; Б)  $BaCl_2$ ; В)  $BaCO_3$ ; Г)  $Na_2SO_4$ .
- 69)** Водный раствор какой кислоты НЕ является сильным электролитом? А)  $HCl$ ; Б)  $HBr$ ; В)  $HI$ ; Г)  $HF$
- 70)** Диссоциация азотной кислоты описывается ионным уравнением:  
 А)  $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ ; Б)  $HNO_3 \rightarrow HNO_2 + O$ ;  
 В)  $HNO_3 \rightarrow HN + 3O$ ; Г)  $HNO_3 \rightarrow HN + 2O$ .
- 71)** Для обменной реакции  $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI \downarrow + KNO_3$  сокращенное ионное уравнение:  
 А)  $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI \downarrow$ ; Б)  $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI \downarrow + K^+ + NO_3^-$ ;  
 В)  $AgNO_3 + K^+ + I^- \rightarrow AgI \downarrow + KNO_3$ ; Г)  $NO_3^- + K^+ \rightarrow KNO_3$
- 72)** Водородный показатель pH рассчитывается по формуле:  
 А)  $K_b = [H^+] \cdot [OH^-]$ ; Б)  $pH = - \lg [H^+]$ ;  
 В)  $pH + pOH = 14$ ; Г)  $pOH = - \lg [OH^-]$ .
- 73)** Окраска лакмуса в кислой среде:  
 А) красная; Б) желтая; В) бесцветная; Г) синяя.
- 74)** Окраска метилоранжа в кислой среде:  
 А) розовая; Б) желтая; В) бесцветная; Г) синяя.
- 75)** Окраска лакмуса в щелочной среде:  
 А) красная; Б) желтая; В) бесцветная; Г) синяя.
- 76)** Окраска фенолфталеина в щелочной среде:  
 А) малиновая; Б) желтая; В) бесцветная; Г) синяя.
- 77)** Все соли какого из рядов подвергаются гидролизу по аниону?

- А)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  
 Б)  $\text{KF}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ;  
 В)  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ;  
 Г)  $\text{Cs}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{LiClO}$ .
- 78)** Все соли какого из рядов подвергаются гидролизу по катиону?  
 А)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  
 Б)  $\text{KF}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ;  
 В)  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ;  
 Г)  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- 79)** Какая соль подвергается необратимому гидролизу?  
 А)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; Б)  $\text{KF}$ ; В)  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ; Г)  $\text{AgNO}_3$ .
- 80)** При гидролизе какой соли в водном растворе  $\text{pH} < 7$ :  
 А)  $\text{BaF}_2$ ; Б)  $\text{FeCl}_3$ ; В)  $\text{Na}_2\text{S}$ ; Г)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ?
- 81)** При гидролизе какой соли в водном растворе  $\text{pH} > 7$ :  
 А)  $\text{BaF}_2$ ; Б)  $\text{FeCl}_3$ ; В)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Г)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ?
- 82)** В растворе какой соли метилоранж приобретает розовую окраску:  
 А)  $\text{AgNO}_3$ ; Б)  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; В)  $\text{K}_2\text{S}$ ; Г)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ?
- 83)** В растворе какой соли лакмус приобретает синюю окраску:  
 А)  $\text{AgNO}_3$ ; Б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; В)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; Г)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ?
- 84)** Какова реакция водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  
 А) слабокислая; Б) кислая; В) нейтральная; Г) сильнощелочная?
- 85)** Ионное уравнение гидролиза соли хлорида аммония соответствует записи:  
 А)  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ ;  
 Б)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ ;  
 В)  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH}$ ;  
 Г)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ .
- 86)** К окислительно-восстановительным относится реакция:  
 А)  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ;  
 Б)  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  
 В)  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ;  
 Г)  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 87)** Степень окисления марганца в  $\text{KMnO}_4$  равна:  
 А) +2; Б) +4; В) +7; Г) +6.
- 88)** Степень окисления марганца +2 в соединении:  
 А)  $\text{KMnO}_4$ ; Б)  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ; В)  $\text{MnCl}_2$ ; Г)  $\text{MnO}_2$ .
- 89)** Какое вещество - продукт восстановления разбавленной серной кислоты - образуется в реакции  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.):  
 А)  $\text{H}_2\text{S}$ ; Б)  $\text{S}$ ; В)  $\text{SO}_2$ ; Г)  $\text{H}_2$ ?
- 90)** Укажите ион, который может выполнять только окислительную функцию: А)  $\text{CrO}_2^-$ ; Б)  $\text{ClO}_4^-$ ; В)  $\text{NO}_2^-$ ; Г)  $\text{H}^+$ .
- 91)** Укажите ион, который может выполнять только восстановительную функцию: А)  $\text{CrO}_2^-$ ; Б)  $\text{ClO}_4^-$ ; В)  $\text{NO}_2^-$ ; Г)  $\text{H}^+$ .
- 92)** В каком случае происходит процесс окисления:  
 А)  $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$ ; Б)  $\text{Cl}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ ;  
 В)  $\text{N}^{+5} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2}$ ; Г)  $\text{P}^{+5} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}$ ?
- 93)** В каком случае происходит процесс восстановления:  
 А)  $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$ ; Б)  $\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^+$ ;  
 В)  $\text{N}^{+5} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2}$ ; Г)  $\text{P} - 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}^{+5}$ ?
- 94)** Чтобы осуществить переход  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaOHCl}$ , необходимо в раствор добавить: А)  $\text{HCl}$ ; Б)  $\text{CaCl}_2$ ; В)  $\text{H}_2\text{O}$ ; Г)  $\text{NaOH}$ ?
- 95)** Чтобы осуществить переход  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ , необходимо в раствор добавить: А)  $\text{HCl}$ ; Б)  $\text{CaCl}_2$ ; В)  $\text{H}_2\text{O}$ ; Г)  $\text{KOH}$ ?

- 96)** К s-элементам относятся:  
 А) Na, Ca, K; Б) Al, S, P; В) Fe, Zn, Cu; Г) U, Ac, Am.
- 97)** К p-элементам относятся:  
 А) Na, Ca, K; Б) Al, S, P; В) Fe, Zn, Cu; Г) U, Ac, Am.
- 98)** К f-элементам относятся:  
 А) Na, Ca, K; Б) Al, S, P; В) Fe, Zn, Cu; Г) U, Ac, Am.
- 99)** Какая реакция называется аналитической?  
 А) химическая реакция, сопровождающаяся определенным внешним эффектом (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора);  
 Б) реакция окисления;  
 В) реакция горения;  
 Г) реакция гидролиза.
- 100)** Какая реакция называется специфической реакцией?:  
 А) аналитическая реакция, свойственная только данному иону, который можно открыть непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов;  
 Б) аналитическая реакция с образованием осадка;  
 В) аналитическая реакция с выделением газа;  
 Г) любая аналитическая реакция.
- 101)** Какие реактивы называют групповыми реагентами?:  
 А) реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы. В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия;  
 Б) вещества хорошо растворимые в воде;  
 В) окрашенные реактивы;  
 Г) индикаторная бумага.
- 102)** Качественная реакция на ион аммония:  
 А)  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ . запах аммиака;  
 Б) образование осадка;  
 В) реакция нейтрализации;  
 Г) окислительно-восстановительная реакция.
- 103)** Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  реагирует со всеми веществами в ряду:  
 А) NaOH, BaO,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Б)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ;  
 В)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , Cu; Г)  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 104)**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реагирует со всеми веществами в ряду:  
 А) NaOH, CaO,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; Б)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ;  
 В)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , Cu; Г)  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 105)** NaOH реагирует со всеми веществами в ряду:  
 А) NaOH, BaO,  $\text{H}_2\text{O}$ ; Б)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ;  
 В)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , Cu; Г)  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 106)** Укажите число веществ, с которыми реагирует BaO:  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl, NaOH,  $\text{SO}_2$ :  
 А) 1; Б) 3; В) 4; Г) 2.
- 107)** Укажите число веществ, с которыми реагирует ZnO:  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl, NaOH,  $\text{O}_2$ :  
 А) 1; Б) 3; В) 4; Г) 2.
- 108)** Укажите число веществ, с которыми реагирует  $\text{HNO}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl, NaOH, MgO, Cu: А) 1; Б) 3; В) 4; Г) 2
- 109)** В чем заключается сущность гравиметрического (весового) анализа?  
 А) Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества.  
 Б) В основу положены образование окрашенных растворов.  
 В) Гравиметрический анализ основан на измерении объема вещества.  
 Г) Гравиметрический анализ основан на реакции нейтрализации.
- 110)** Основная расчетная формула титриметрического анализа:  
 А) Расчет основан на законе эквивалентов:  $C_{\text{эKB1}} \cdot V_1 = C_{\text{эKB2}} \cdot V_2$  ;  
 Б)  $C(x) = n(x)/V(p-pa)$ . В)  $n = m/M$

Г)  $C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p\text{-ра})$ .

**111)** На титрование 15 мл раствора гидроксида бария  $Ba(OH)_2$  израсходовали 18,54 мл 0,1158 моль/л. раствора азотной кислоты. Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора щелочи?

А)  $C_{\text{экв}}(1/2Ba(OH)_2) = 0,1431$  моль/л

Б)  $C_{\text{экв}}(1/2Ba(OH)_2) = 18,54$  моль/л

В)  $C_{\text{экв}}(1/2Ba(OH)_2) = 0,1158$  моль/л

Г)  $C_{\text{экв}}(1/2Ba(OH)_2) = 0,2825$  моль/л

**112)** Метод нейтрализации применяется для определения кислот и оснований и основа на реакции:

А) нейтрализации  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ; Б) осаждения;

В) комплексообразования; Г) окисления- восстановления.

**113)** Комплексометрия объединяет группа методов основанных на использовании реакций:

А) нейтрализации  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ; Б) осаждения;

В) комплексообразования; Г) окисления- восстановления.

**114)** В перманганатометрии титрантом служит раствор  $KMnO_4$ ; в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа (II)  $FeSO_4$  или щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ . Основная реакция данного метода:

А)  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ ;

Б)  $ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3I_2 + 3H_2O$ ;

В)  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ ;

Г)  $NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$

**115)** Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты используется:

А) декагидрат тетрабората натрия  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (бура).

Б)  $NaOH$ ; В)  $KOH$ ; Г)  $Ba(OH)_2$

## СОДЕРЖАНИЕ

	Пояснительная записка	3
1.	Программа дисциплины	5
2.	Календарно-тематический план	9
3.	<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ</b>	10
4.	<b><u>МОДУЛЬ №1. "Основные законы химии. Строение атома. Периодическая система Д.И. Менделеева. Химическая связь."</u></b>	10
	Теоретические вопросы	10
	Типовые контрольные задания модуля для студентов инженерных специальностей	11
	ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ № 1.	12
	ЛЕКЦИЯ № 1. "Введение. Основные химические понятия и законы стехиометрии"	12
	Тема самостоятельной работы. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ	17
	Лабораторная работа "Определение молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода из кислоты"	20
	ЛЕКЦИЯ № 2. "Строение атомов"	22
	ЛЕКЦИЯ № 3. "Периодический закон и периодическая система элементов"	29
	ЛЕКЦИЯ № 4. "Химическая связь и строение молекул. Метод валентных связей"	33
	Тема самостоятельной работы. СТРОЕНИЕ АТОМОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	42
5	<b><u>МОДУЛЬ №2. "Термодинамика и химическая кинетика. Растворы. Электролитическая диссоциация. Гидролиз солей"</u></b>	45
	Теоретические вопросы	45
	Типовые контрольные задания модуля для студентов инженерных специальностей	46
	ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ № 2.	47
	ЛЕКЦИЯ № 5. "Энергетика химических процессов"	47
	Тема самостоятельной работы. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	54
	ЛЕКЦИЯ № 6. "Химическая кинетика и химическое равновесие"	56
	Тема самостоятельной работы. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	61
	Лабораторная работа "Скорость химических реакций"	63
	Лабораторная работа "Химическое равновесие"	64
	ЛЕКЦИЯ № 7. "Растворы. Свойства и состав растворов"	65
	ЛЕКЦИЯ № 8. "Растворы электролитов"	68
	ЛЕКЦИЯ № 9. "Растворы и их коллигативные свойства"	72
	ЛЕКЦИЯ № 10. "Гидролиз солей"	77
	Тема самостоятельной работы. РАСТВОРЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	80
	Тема самостоятельной работы. СОСТАВ И КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ	82
	Лабораторная работа "Состав растворов. Приготовление растворов"	84
	Лабораторная работа "Гидролиз солей"	86
	ЛЕКЦИЯ № 11. "Химия воды"	87
6.	<b><u>МОДУЛЬ №3. "Коллоидно-дисперсные системы. ОВР Электрохимические процессы"</u></b>	91
	Теоретические вопросы	91
	Типовая контрольная работа	91
	ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ № 3	92
	ЛЕКЦИЯ № 12. "Коллоидные растворы"	92
	Тема самостоятельной работы. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ	109
	ЛЕКЦИЯ № 13. "Окислительно-восстановительные процессы"	111
	ЛЕКЦИЯ № 14. "Гальванические элементы. Электролиз"	120
	ЛЕКЦИЯ № 15. "Коррозия металлов"	123
	Тема самостоятельной работы. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	139
	Тема самостоятельной работы. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ: ЭЛЕКТРОЛИЗ И КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	142
	Лабораторная работа "Окислительно-восстановительные реакции"	145
	ЛЕКЦИЯ № 16. "Комплексные соединения"	146
	Тема самостоятельной работы. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	155
	Лабораторная работа "Комплексные соединения"	157
	ЛЕКЦИЯ № 17. "Химия элементов"	159
	ЛЕКЦИЯ № 18. "Химия полимеров. Химия вяжущих веществ"	162
7.	ЛИТЕРАТУРА	165
8.	ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНТРОЛЯ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ»	166
9.	СОДЕРЖАНИЕ	173

Учебное издание

**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна  
**Булак** Татьяна Васильевна  
**Шершнев** Андрей Владимирович

ХИМИЯ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

Подписано в печать \_\_.06.2013. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная.  
Ризография. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 20,22. Уч.-изд. л. 14,35.  
Тираж 2 экз. Заказ .

Отпечатано в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».  
Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.