

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**И. В. Бычек, О. А. Слесаренко**

# **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

**Конспект лекций по одноименной дисциплине  
для студентов специальности  
1-40 01 02-03 «Информационные системы и технологии  
(издательско-полиграфический комплекс)»**

Минск 2014

УДК 54(075.8)  
ББК 24.1я73  
Б95

Рассмотрен и рекомендован редакционно-издательским советом  
Белорусского государственного технологического университета

Рецензенты:

кафедра физикохимии материалов БГЭУ  
(доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой *Н. П. Матвейко*);  
кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии  
и методики преподавания химии БГУ *К. Н. Ланко*

**Бычек, И. В.**

Б95      Общая химия : конспект лекций по одноименной дисциплине  
для студентов специальности 1-40 01 02-03 «Информационные  
системы и технологии (издательско-полиграфический комплекс)» /  
И. В. Бычек, О. А. Слесаренко. – Минск : БГТУ, 2014. – 103 с.

Конспект лекций соответствует программе дисциплины «Основы общей химии» и предназначен для студентов специальности 1-40 01 02-03 «Информационные системы и технологии (издательско-полиграфический комплекс)». Рассматривается теоретический материал по главным разделам учебной дисциплины. Основными темами являются строение атома и химическая связь, закономерности протекания химических реакций, равновесие в растворах электролитов, электрохимические процессы. Кроме традиционных разделов химии конспект лекций включает в себя специальные вопросы, связанные со спецификой приобретаемой студентами профессии. Приводятся примеры решения типовых задач и составления уравнений химических реакций.

УДК 54(075.8)  
ББК 24.1я73

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2014  
© Бычек И. В., Слесаренко О. А., 2014

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| Предисловие.....  | 4   |
| 1. Основные понятия и законы химии .....  | 5   |
| 2. Строение атома и химическая связь.....   | 9   |
| 2.1. Строение атома.....  | 9   |
| 2.2. Периодический закон Д. И. Менделеева .....   | 16  |
| 2.3. Химическая связь и строение вещества.....  | 18  |
| 3. Основные классы неорганических соединений .....                                      | 33  |
| 4. Типы химических реакций. Окислительно-восстановительные<br>реакции .....             | 48  |
| 5. Закономерности протекания химических реакций.....                                    | 55  |
| 5.1. Энергетика химических процессов .....  | 55  |
| 5.2. Основы кинетики химических процессов .....   | 62  |
| 5.3. Химическое равновесие.....   | 65  |
| 6. Растворы. Равновесие в растворах электролитов .....                                  | 69  |
| 6.1. Основные характеристики растворов .....  | 69  |
| 6.2. Равновесие в растворах слабых электролитов .....                                   | 72  |
| 6.3. Гидролиз солей.....  | 78  |
| 6.4. Гетерогенное химическое равновесие в растворах<br>малорастворимых соединений ..... | 83  |
| 7. Электрохимические процессы .....   | 84  |
| 7.1. Электродные потенциалы. Гальванические элементы .....                              | 84  |
| 7.2. Электролиз .....   | 89  |
| 7.3. Коррозия металлов.....   | 94  |
| 8. Основы химии полупроводниковых материалов.....                                       | 97  |
| Литература .....  | 102 |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Конспект лекций соответствует программе дисциплины «Основы общей химии» и предназначен для студентов специальности 1-40 01 02-03 «Информационные системы и технологии (издательско-полиграфический комплекс)».

Учебное издание включает восемь разделов: «Основные понятия и законы химии», «Строение атома и химическая связь», «Основные классы неорганических соединений», «Типы химических реакций. Окислительно-восстановительные реакции», «Закономерности протекания химических реакций», «Растворы. Равновесие в растворах электролитов», «Электрохимические процессы», «Основы химии полупроводниковых материалов».

При изучении тем «Основные классы неорганических соединений», «Окислительно-восстановительные реакции», «Гидролиз солей» приводятся уравнения химических реакций с пояснениями по их составлению. Для лучшего усвоения теоретического материала по темам «Энергетика химических процессов», «Химическое равновесие», «Основные характеристики растворов», «Равновесие в растворах слабых электролитов» рассматриваются примеры решения типовых задач с подробными комментариями.

Конспект лекций может использоваться студентами для самостоятельной работы и подготовки к зачету по данной дисциплине.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Химия – наука о веществах, их свойствах, строении и превращениях. Общая химия включает в себя теоретические положения, правила, концепции, которые составляют фундамент всех современных отраслей этой науки.

Объект изучения химии – вещество. В общем случае вещество – совокупность частиц, имеющих массу покоя. Для традиционной химии это понятие несколько уже и ограничивается совокупностью атомов, молекул, атомарных или молекулярных ионов и радикалов.

**Атом** – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки. Размеры атома –  $(0,5–3,0) \cdot 10^{-10}$  м. Совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра называется **химическим элементом**. Каждый элемент имеет свой символ и место в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева (далее ПСХЭ).

**Молекула** – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Это электронейтральная система атомов, имеющая определенную пространственную структуру за счет направленности внутренних межатомных связей. Химические связи в молекуле образуются при перекрывании внешних электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Атом или молекула с недостаточным или избыточным количеством электронов называется **ионом**. Различают отрицательно заряженные ионы – анионы ( $S^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ) и положительно заряженные ионы – катионы ( $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ). Заряд относится ко всей совокупности атомов, входящих в состав иона.

Элементный состав химических веществ обозначается с помощью химических формул, которые состоят из символов элементов и подстрочных индексов, указывающих число атомов элементов в составе молекулы, иона или в формульной единице вещества немолекулярного строения, например  $CO_2$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Na_2SO_4$ . Чтобы подчеркнуть наличие повторяющегося структурного элемента в составе молекулы или иона, индекс ставится за скобкой, ограничивающей этот структурный элемент, например  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ .

Каждый элемент в молекуле вещества характеризуется **степенью окисления** – формальным зарядом атома, вычисленным из предположения о полном смещении электронов химической связи к одному из двух взаимодействующих атомов. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, в ионе – заряду этого иона, например:

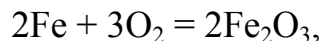


**Радикалы** («осколки» молекул) – электронно-ненасыщенные частицы, имеющие реакционноспособные неспаренные электроны.

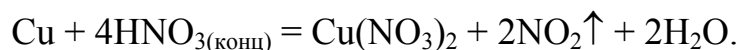
Процесс превращения одних веществ в другие путем изменения состава и химического строения называется химической реакцией.

**Химические уравнения** содержат формулы всех исходных веществ и продуктов реакции. Если в ходе реакции визуально наблюдается образование осадка или выделение газообразных веществ (например, при взаимодействии веществ в водных растворах) и это важно для анализа реакции, химическое вещество – осадок обозначают стрелкой, направленной вниз, а газообразное вещество – стрелкой, направленной вверх.

Коэффициенты перед формулами называют стехиометрическими коэффициентами, а количества веществ, вступающих во взаимодействие полностью, – стехиометрическими количествами. Например, окисление железа кислородом с образованием оксида железа (III) описывается химическим уравнением



а взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой – уравнением



Для выполнения количественных расчетов по уравнениям химических реакций введена единица химического количества вещества – **моль**. По определению, один моль любого вещества содержит столько структурных единиц (атомов, молекул и др.), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода  $^{12}_6\text{C}$ . Постоянная величина, соответствующая этому числу структурных единиц, называется **постоянной Авогадро**  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Таким образом, химическое количество вещества X – это физическая величина, указывающее число структурных единиц вещества в какой-либо его порции относительно постоянной Авогадро:

$$n(\text{X}) = \frac{N(\text{X})}{N_A},$$

где  $n(X)$  – количество вещества, моль;  $N(X)$  – число атомов, молекул, формульных единиц, составляющих порцию вещества;  $N_A$  – постоянная Авогадро, моль<sup>-1</sup>.

Масса одного моля вещества (молярная масса  $M(X)$ , г/моль) численно равна относительной молекулярной массе этого вещества, следовательно, ее легко рассчитать по данным ПСХЭ, суммируя относительные атомные массы элементов, входящих в химическую формулу вещества.

Стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции указывают на соотношение химических количеств реагентов и продуктов в данной реакции и позволяют перейти к массовым соотношениям в количественных расчетах.

Для газообразных веществ более удобный количественный показатель – объем  $V(X)$ , а основной закон – **закон Авогадро**: в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

**Следствие из закона Авогадро**: в нормальных условиях (н. у.), т. е. при давлении 101 325 Па и температуре 273 К, один моль любого газа занимает объем, равный 22,4 дм<sup>3</sup>. Это молярный объем любого газа  $V_m$  (при н. у.).

Химическое количество вещества  $n(X)$  может быть рассчитано как отношение массы вещества  $m(X)$ , г, к его молярной массе  $M(X)$ , г/моль, или для газообразных веществ как отношение объема газа  $V(X)$  при нормальных условиях к молярному объему  $V_m$ :

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}; \quad n(X) = \frac{V(X)}{V_m}.$$

Для химических реакций и систем справедливы все **общие естественнонаучные законы**: законы симметрии, статистические и вероятностные законы, закон сохранения массы-энергии. Для химических систем последний закон переходит в **закон сохранения массы**, так как энергетические эффекты химических реакций невелики и соответствующий им дефект массы чрезвычайно мал.

Масса веществ, вступивших в реакцию (реагентов), равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции (продуктов). Это же справедливо и для каждого элемента в отдельности: число атомов элемента до реакции равно числу его атомов после реакции.

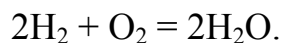
Для ионных реакций выполняется **закон сохранения заряда**: суммарный заряд частиц до реакции равен суммарному заряду частиц после реакции.

**Частные химические (стехиометрические) законы** устанавливают количественные соотношения элементов в соединениях с молекулярной структурой и в уравнениях химических реакций.

**Закон постоянства состава.** Всякое чистое вещество независимо от способа его получения имеет постоянный химический состав.

**Закон кратных отношений.** Если атомы двух элементов образуют между собой несколько разных по свойствам соединений, то отношение масс одного элемента, приходящихся на одну и ту же массу другого элемента, есть небольшое целое число. Например, олово, реагируя с газообразным хлором, дает два соединения: белое кристаллическое вещество и тяжелую подвижную жидкость, дымящую на воздухе. На 5 г олова при образовании первого вещества идет 3 г хлора, а для образования второго – 6 г. Отношение масс хлора, приходящегося на одну и ту же массу олова, равно 1 : 2. В современной записи эти соединения –  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$ , и закон кратных отношений очевиден.

**Закон объемных отношений.** При одинаковых условиях объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа. Например, при взаимодействии двух объемов водорода и одного объема кислорода образуется два объема водяного пара. Эти числа совпадают со стехиометрическими коэффициентами соответствующих веществ в уравнении реакции:





## 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

### 2.1. Строение атома

Все разнообразие химических соединений обусловлено различным сочетанием атомов химических элементов в молекулах и немолькулярных веществах. Способность атома к взаимодействию определяется его строением.

Исторические этапы развития теории строения атома приведены на рис. 1.

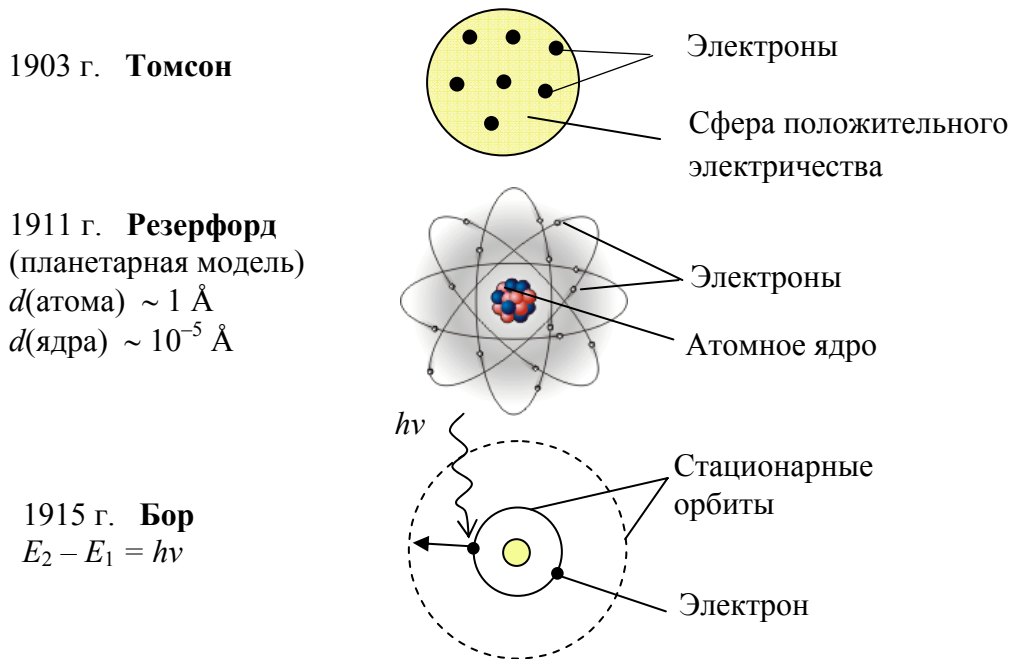


Рис. 1. Развитие представлений о строении атома

Н. Бор предложил в 1915 г. полуквантовую теорию строения атома, базирующуюся на двух основных положениях (постулатах).

**1-й постулат Бора:** электроны в атоме могут находиться только на стационарных орбитах, где они не излучают и не поглощают энергию.

**2-й постулат:** при переходе с одной орбиты на другую происходит излучение или поглощение кванта электромагнитного излучения определенной частоты.

Составными частями атома являются ядро и электронная оболочка.

Ядро состоит из протонов, несущих единичный положительный заряд, и нейтронов (незаряженных частиц). Число протонов в ядре (заряд атомного ядра) определяет вид химического элемента. Число нейтронов в ядрах атомов одного и того же элемента может немного отличаться. Атомы с разным числом нейтронов называются **изотопами** (протий  ${}_1^1\text{H}$ , дейтерий  ${}_1^2\text{H}$ , тритий  ${}_1^3\text{H}$ ). Химические свойства изотопов практически одинаковы, отличаются они временем жизни атомного ядра.

Число электронов в атоме равно числу протонов в ядре:

$$N_e = N_p.$$

В околоядерном пространстве формируется система разрешенных энергетических электронных уровней – электронная оболочка атома. Химические свойства веществ определяются строением электронной оболочки атома.

Распределение электронов в околоядерном пространстве описывается решениями волнового уравнения Шредингера, предложенного в 1926 г. Это уравнение связывает волновую функцию электрона  $\psi$ , его полную энергию  $E$  и потенциальную энергию  $E_{\text{п}}$ :

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

где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж · с;  $m$  – масса покоя электрона, принимаемая  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг.

Решения волнового уравнения для атомных систем возможны только при определенных дискретных значениях энергии электрона – на определенных энергетических уровнях.

Пространственная конфигурация энергетического уровня (форма, размеры) – атомная орбиталь (АО) – аналог боровской стационарной электронной орбиты, где электрон может находиться, не излучая и не поглощая энергию. В отличие от боровской орбиты, орбиталь – это область пространства, в которой вероятность обнаружения электрона составляет 95%. Большинство орбиталей имеет сложную форму, далекую от сферической.

Решения уравнения Шредингера содержат целочисленные параметры – квантовые числа ( $n, l, m_l, m_s$ ). Анализ квантовых чисел заменяет анализ полной волновой функции электрона при определении энергии, формы и пространственного расположения атомной орбитали.

**Главное квантовое число  $n$**  характеризует общий запас энергии электрона.

Величина главного квантового числа принимает положительные целочисленные значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty.$$

Чем больше главное квантовое число, тем «дальше» от ядра находится атомная орбиталь.

Потенциальная энергия электрона  $E_n$  при этом увеличивается и при  $n \rightarrow \infty$  стремится к нулю (рис. 2).

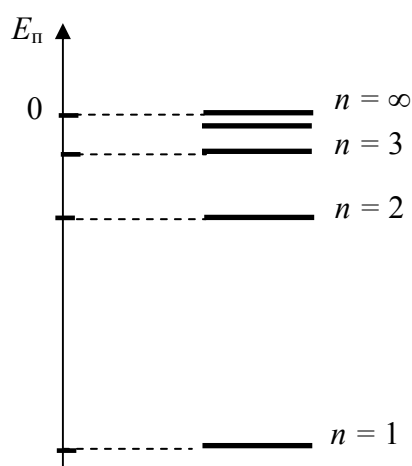


Рис. 2. Схематичное изображение энергетических уровней

Совокупность орбиталей с одинаковым главным квантовым числом называется энергетическим уровнем или слоем.

**Побочное (орбитальное) квантовое число  $l$**  характеризует отличия в энергии для атомных орбиталей разной формы, но с одинаковым главным квантовым числом. Принимает целочисленные значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1).$$

В пределах одного энергетического уровня число значений  $l$  равно  $n$ . Каждое значение  $l$  имеет буквенное обозначение:

$$0 - s, 1 - p, 2 - d, 3 - f, 4 - g,$$

и орбитали, различающиеся по форме, называют соответственно:  $s$ -орбиталь,  $p$ -орбиталь и т. д.

Схематичное изображение формы атомной орбитали для разных значений  $l$  представлено на рис. 3.

С увеличением  $l$  энергия электрона возрастает.

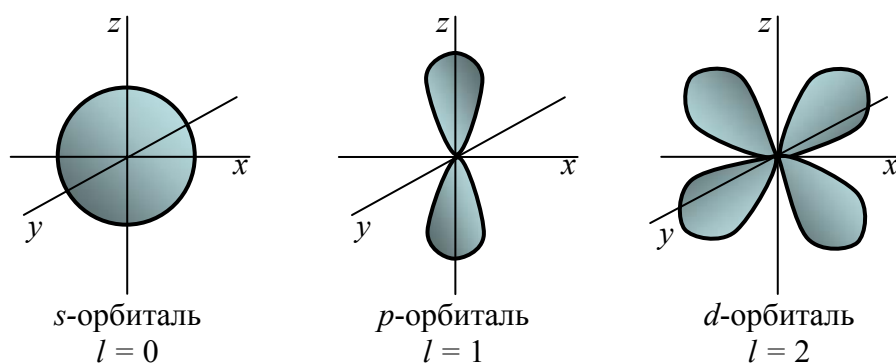


Рис. 3. Схематичное изображение пространственной конфигурации некоторых атомных орбиталей

Совокупность орбиталей с одинаковыми главным и побочным квантовыми числами называется энергетическим подуровнем и обозначается как  $nl$ , например:  $1s$  ( $n = 1, l = 0$ );  $3p$  ( $n = 3, l = 1$ );  $6f$  ( $n = 6, l = 3$ ) и т. д.

**Магнитное квантовое число  $m_l$**  характеризует пространственное расположение орбиталей относительно выбранного направления. Принимает значения от  $-l$  до  $+l$  через нуль, общее число возможных значений  $-2l + 1$ :

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

На одном энергетическом уровне число  $s$ -орбиталей – 1,  $p$ -орбиталей – 3,  $d$ -орбиталей – 10,  $f$ -орбиталей – 14. Различия в пространственном расположении орбиталей с разными значениями магнитного квантового числа представлены на рис. 4.

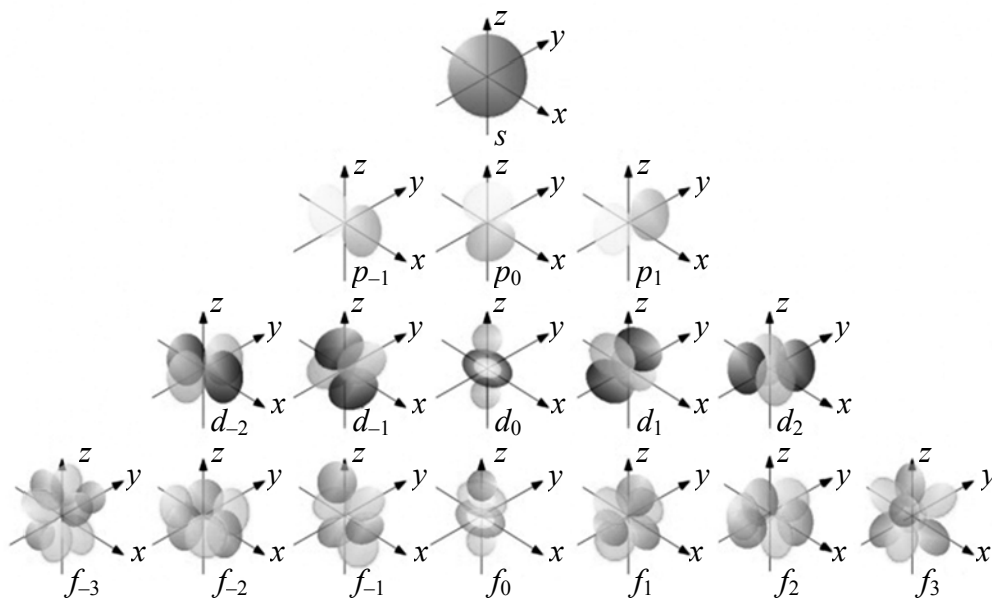


Рис. 4. Форма и пространственное расположение атомных орбиталей

Различия в значениях квантового числа  $m_l$  обозначены нижними индексами справа от буквенного обозначения подуровня. Численные обозначения могут быть заменены на обозначение оси или плоскости преимущественного расположения орбитали, например,  $p_{-1}, p_0, p_1$  обозначаются как  $p_x, p_z, p_y$  соответственно;  $d_{-2}$  как  $d_{xy}$  и т. д.

Орбитали, характеризующиеся разными значениями  $m_l$  в пределах одного энергетического подуровня, называются атомными орбиталями, или квантовыми ячейками. Эти орбитали энергетически равноценны. Например, на рис. 5 схематически показано распределение орбиталей по энергиям в пределах третьего энергетического уровня ( $n = 3$ ).

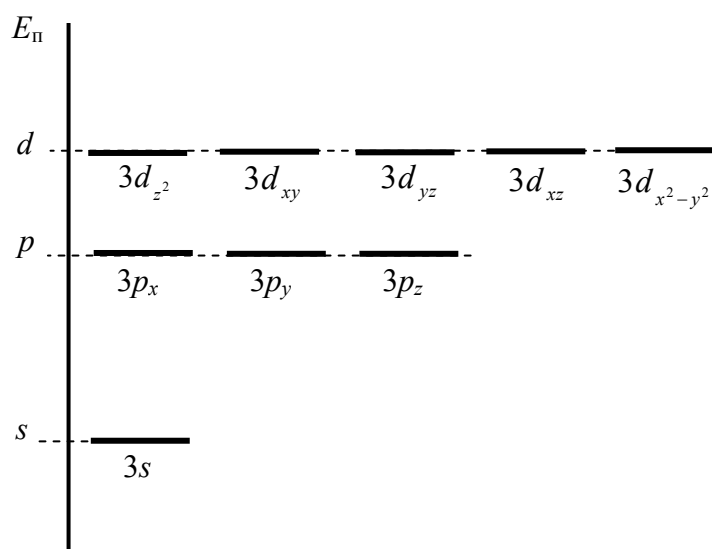


Рис. 5. Схематичное изображение энергетических различий для орбиталей третьего энергетического уровня

Таким образом, совокупность трех квантовых чисел  $n, l$  и  $m_l$ , являющихся решениями уравнения Шредингера, определяет энергию атомной орбитали (АО) и область ее размещения в околоядерном пространстве. Для многоэлектронных атомов энергия орбитали с одинаковым набором квантовых чисел уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что связано с увеличением заряда ядра. Этот эффект частично компенсируется появлением эффекта экранирования внешних электронов более глубокими электронными уровнями.

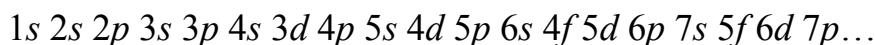
**Спиновое квантовое число  $m_s$**  характеризует собственный механический момент электрона, не зависящий от его орбитального поведения. Возможные значения  $+1/2, -1/2$ .

Заполнение электронами системы атомных орбиталей происходит по следующим правилам:

1. **Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского).** Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимальному значению его энергии:

- вначале заполняются орбитали с наименьшей суммой  $n + l$ ;
- если сумма  $n + l$  для разных АО одинакова, то сначала заполняется уровень с меньшим  $n$ .

Следуя этим правилам, общая электронная формула многоэлектронного атома записывается следующим образом:



2. **Принцип (запрет) Паули.** В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Следовательно, максимальное число электронов на одной АО равно двум, это электроны с противоположными спинами. Тогда емкость подуровней по электронам можно рассчитать как  $2 \cdot (2l + 1)$ .

Таким образом, на  $s$ -подуровне любого энергетического уровня может разместиться только два электрона; на  $p$ -подуровне – шесть электронов; для полного заполнения  $d$ - и  $f$ -подуровней необходимо десять и четырнадцать электронов соответственно.

3. **Правило Хунда.** В пределах данного подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарное спиновое число было максимальным. Например, размещение трех электронов на  $p$ -подуровне может происходить так (рис. 6).

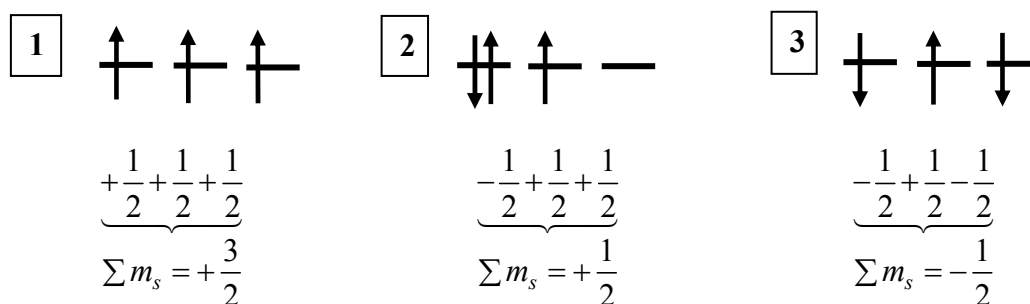


Рис. 6. Возможные варианты размещения электронов на  $p$ -подуровне

Энергетически наиболее выгодное размещение электронов – вариант 1. Другое размещение возможно в возбужденном состоянии атома.

4. **Дополнительное правило.** Наибольшей устойчивостью обладают подуровни с полностью заполненными или наполовину заполненными орбиталями.

Строение электронной оболочки атома элемента определяет количество и энергию электронов на внешних электронных уровнях и,

как будет показано далее, возможности данного элемента в химических взаимодействиях различного характера.

Рассмотрим особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева:

– номер периода совпадает с максимальным значением главного квантового числа  $n$ , т. е. начало каждого периода совпадает с началом нового электронного слоя;

– каждый период начинается с элементов, для которых наружная оболочка состоит из одного электрона  $ns^1$ . Завершается любой период благородным газом с завершённой внешней оболочкой ( $1s^2$  у гелия и  $ns^2np^6$  для других периодов);

– элементы с заполняющейся  $s$ -оболочкой называются  $s$ -элементами, а те, у которых «заселение» электронов происходит на  $p$ -подуровень, относятся к  $p$ -элементам. Это элементы главных подгрупп периодической системы, причем номер группы равен суммарному числу электронов на внешних  $s$ - и  $p$ -оболочках;

– элементы с заполняющейся  $d$ -оболочкой называются  $d$ -элементами, они формируют побочные подгруппы периодической системы. Для первых шести  $d$ -элементов номер группы равен суммарному числу электронов на внешних  $s$ - и  $d$ -оболочках. В отдельные ряды вынесены  $f$ -элементы – лантаноиды и актиноиды;

– для элементов-аналогов наблюдается одинаковое число электронов на одноименных орбиталях при разных значениях главного квантового числа, что является причиной периодической повторяемости свойств элементов и их соединений с увеличением заряда атомного ядра.

**Пример.** Составить электронную формулу, записать электронную конфигурацию и электронно-графическую формулу элемента с зарядом ядра 42.

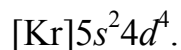
*Решение.* Число электронов в атоме  $N_e$  равно заряду его ядра:

$$N_e = 42.$$

Запишем общую электронную формулу многоэлектронного атома, распределяя 42 электрона по подуровням в соответствии с их емкостью:

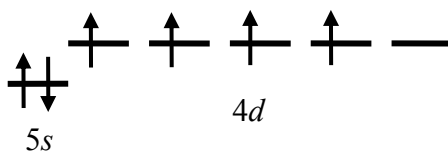
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4 5p^0.$$

Внутренние полностью заполненные слои отвечают электронному строению благородного газа криптона Kr, и электронную формулу можно записать так:

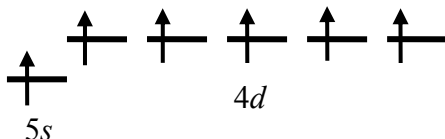


Часть электронной формулы, показывающая строение внешнего заполняющегося электронного слоя, называется электронной конфигурацией элемента:  $\dots 5s^24d^4$ .

Составим электронно-графическую формулу элемента, распределив электроны по орбиталям в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда:



Поскольку наиболее устойчивыми являются наполовину или полностью заполненные подуровни, у данного элемента наблюдается «проскок» электрона – переход одного электрона с  $5s$ -подуровня на вакантную  $d$ -орбиталь:



Определяем тип элемента, номер периода и группы в периодической системе, а также вид подгруппы, пользуясь вышеизложенными правилами.

В рассматриваемом примере получили  $d$ -элемент 5-го периода, 6-й группы, побочной подгруппы.

Химический символ элемента – Мо, молибден.

Электронная конфигурация  ${}_{42}\text{Mo} \dots 5s^14d^5$ .

## 2.2. Периодический закон Д. И. Менделеева

Периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 г., является фундаментальным законом природы и теоретической базой химии. В настоящее время периодический закон Д. И. Менделеева имеет следующую формулировку: «свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов».

Физические и химические свойства элементов и соединений определяются следующими базовыми характеристиками атомов.



**Радиус атома** – половина межъядерного расстояния в молекулах или в кристаллической решетке простого вещества данного элемента. Общая тенденция – уменьшение с ростом номера группы и увеличение с ростом номера периода элемента.

**Энергия ионизации атома** – энергия, необходимая для удаления наиболее слабосвязанного электрона из атома. Общая тенденция – увеличение с ростом номера группы и уменьшение с ростом номера периода элемента.

**Сродство к электрону** – энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому, находящемуся в основном состоянии. Общая тенденция – увеличение с ростом номера группы и уменьшение с ростом номера периода элемента.

**Электроотрицательность** – способность атома в молекуле притягивать к себе электроны. В периоде с ростом атомного номера элемента электроотрицательность (ЭО) возрастает, а в группе – убывает. ЭО по шкале Л. Полинга (США) измеряется в относительных литиевых единицах ( $\text{ЭО}_{\text{Li}} = 1$ ). Атом с наибольшей электроотрицательностью – атом фтора ( $\text{ЭО}_{\text{F}} = 4$ ).

Для иллюстрации периодического закона рассмотрим взаимосвязь электроотрицательности элемента и кислотно-основных свойств его гидроксида.

Кислотно-основные свойства определяются по продуктам диссоциации гидроксидов на ионы. Диссоциация протекает по месту наиболее полярной связи, т. е. связи между атомами с наибольшей разницей электроотрицательностей. На схеме, представленной на рис. 7, цифры под символами элементов соответствуют значениям их электроотрицательностей по шкале Полинга, цифры над связями показывают разность электроотрицательностей.

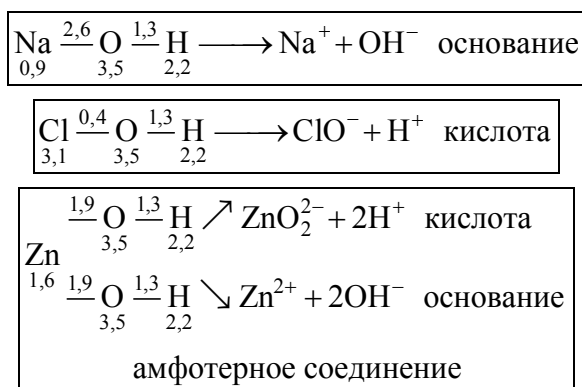


Рис. 7. Взаимосвязь электроотрицательности элемента и кислотно-основных свойств его гидроксида

Видно, что в NaOH наиболее полярна связь Na–O, поэтому при диссоциации образуются ионы OH<sup>-</sup>. Электроотрицательность атомов неметалла – хлора – близка к электроотрицательности атомов кислорода, поэтому при диссоциации образуется ион H<sup>+</sup>. Гидроксид цинка имеет амфотерный характер в силу близости электроотрицательностей цинка и водорода.

Важным химическим свойством атомов элементов является их окислительная или восстановительная способность, которая также определяется положением элемента в ПСХЭ.

В пределах периода с ростом заряда ядра атома увеличивается количество электронов на внешнем энергетическом уровне и уменьшается радиус атома, так как электронная оболочка сильнее стягивается к ядру. Следовательно, в периодах от первых элементов к последним ослабляется восстановительная активность атомов и возрастает окислительная, т. е. наблюдается переход от простых веществ с типичными свойствами металлов к веществам с типичными свойствами неметаллов.

В пределах группы элементов (главной подгруппы) с ростом заряда ядра атомов увеличивается радиус атомов, количество же электронов на внешнем уровне остается неизменным, т. е. уменьшается энергия их связи с ядром. Таким образом, восстановительная активность атомов по группам сверху вниз возрастает, а окислительная – снижается.

Самые сильные окислители (неметаллы) находятся в правом верхнем углу ПСХЭ: F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Самые сильные восстановители (металлы) находятся в левом нижнем углу: Fr, Ba, Ra.

### 2.3. Химическая связь и строение вещества

При взаимодействии атомов между ними может образоваться химическая связь, приводящая к возникновению устойчивой многоатомной системы – молекулы, кристалла, иона и т. п. Химическая связь возникает только тогда, когда наблюдается понижение энергии системы взаимодействующих атомов, хотя в процессе ее образования может происходить поглощение внешней энергии.

А. М. Бутлеров в 1861 г. сформулировал основы теории химического строения:

1) атомы в молекулах соединены в определенной последовательности, изменение этой последовательности приводит к образованию другого вещества;

2) соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью (степенью окисления).

Отсюда вытекает возможность изображения молекул в виде структурных формул, показывающих последовательность соединения атомов друг с другом, где черточки – химические связи. Природа химической связи Бутлеровым не рассматривалась.

После разработки теории строения атома в 1916 г. американский ученый Г. Н. Льюис выдвинул гипотезу, что химическая связь возникает путем образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам. Тогда же немецким ученым В. Косселем было высказано предположение о том, что при образовании связи один атом отдает электрон, а другой принимает.

В. Гейтлер и Ф. Лондон в 1927 г. приближенно решили уравнение Шредингера для многоатомной системы (двух атомов водорода) и заложили основу метода валентных связей (ВС).

Дальнейшее развитие теория химической связи получила в работах Р. Малликена, Д. Э. Леннарда-Джонса, Ф. Хунда как теория молекулярных орбиталей (1932 г.) – электронных уровней, образующихся при взаимодействии атомов и принадлежащих всей молекуле.

**Метод валентных связей.** Основное понятие метода – ковалентная химическая связь. Это двухэлектронная двухцентровая связь. Ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, эта электронная пара принадлежит двум атомам.

Число неспаренных электронов на внешних электронных орбиталях в основном или возбужденном состоянии определяет **степень окисления** элемента. Максимальная степень окисления элемента равна номеру группы, минимальная степень окисления равна нулю для металлических элементов, а для неметаллов – номер группы минус восемь.

Число электронных орбиталей атома элемента, участвующих в образовании химических связей, определяет его **валентность**.

Например, степень окисления азота в ионе аммония  $\text{NH}_4^+$  равна  $-3$ , а валентность –  $4$ .

Различают следующие механизмы образования ковалентной связи: спинвалентный и донорно-акцепторный.

**Спинвалентный механизм:** взаимодействующие атомы предоставляют по одному электрону с противоположными спиновыми числами. На рис. 8 представлена схема образования ковалентной связи между атомами фтора и водорода в молекуле HF.

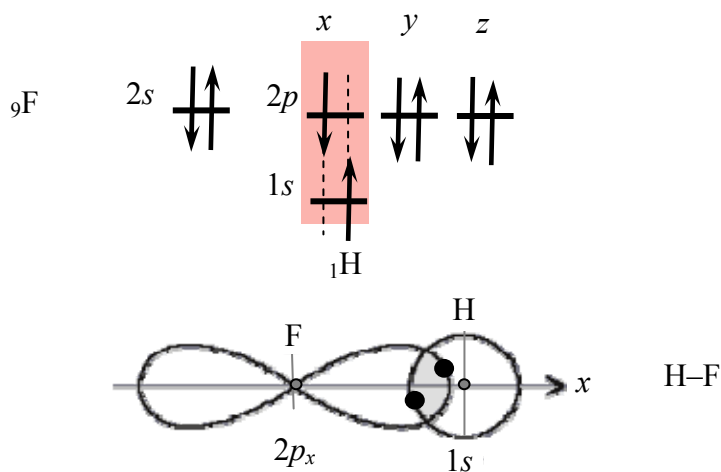
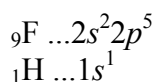


Рис. 8. Схема образования ковалентной связи в молекуле HF

**Донорно-акцепторный механизм:** один атом – донор – предоставляет для образования связи электронную пару, другой – акцептор – свободную электронную орбиталь. Примером образования химической связи по донорно-акцепторному механизму может служить присоединение иона водорода  $\text{H}^+$  к молекуле аммиака  $\text{NH}_3$  с образованием иона аммония  $\text{NH}_4^+$  (выделенная цветом связь на рис. 9).

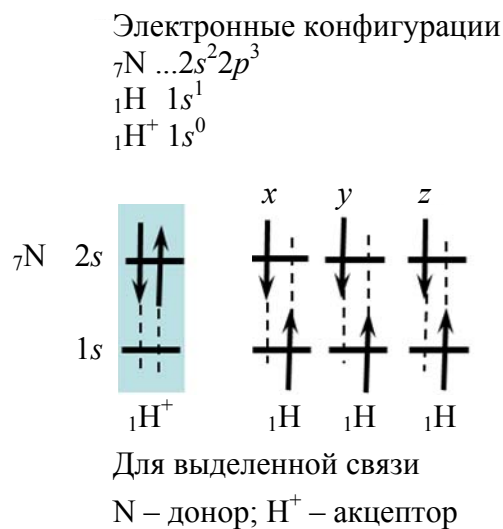


Рис. 9. Схема образования ковалентных связей в ионе  $\text{NH}_4^+$

По пространственному расположению связывающей электронной плотности различают  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи (рис. 10).

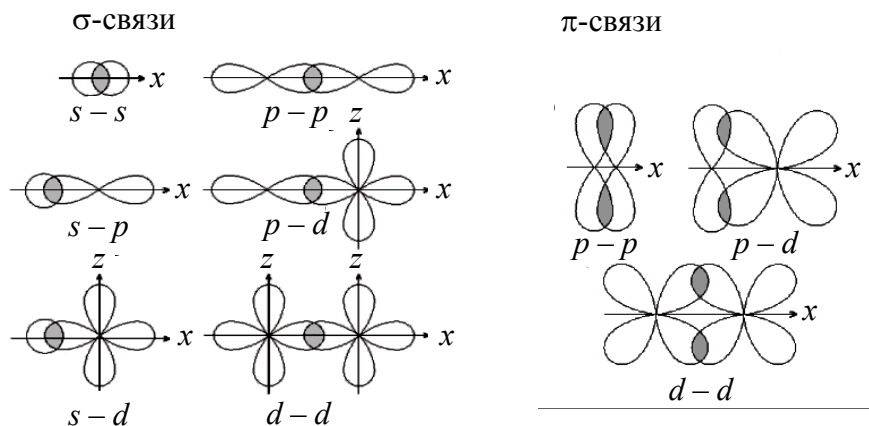


Рис. 10. Схема образования ковалентной связи при перекрывании атомных орбиталей различных типов

σ-Связь образуется при перекрывании электронных облаков вдоль линии, соединяющей ядра атомов.

π-Связь образуется при перекрывании облаков вне линии, соединяющей ядра атомов.

Число связей между атомами называют кратностью (порядком) связи. На рис. 11 приведено описание двухатомной молекулы по методу ВС.

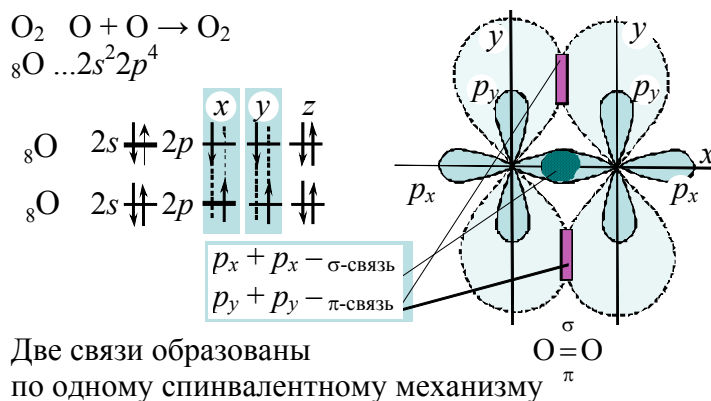


Рис. 11. Строение молекулы кислорода

При образовании многоатомных молекул важным является вопрос взаимного расположения атомов. Очевидно, направление связи соответствует изначальной ориентации атомной орбитали. Однако для многих молекул это условие не выполняется по причине несимметричности и напряженности образующейся структуры.

Пространственная направленность связей во многих молекулах и молекулярных ионах является следствием гибридизации электронных орбиталей – усреднения их по форме и энергии.

Число гибридных орбиталей равно числу исходных атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. Вид гибридной орбитали и тип гибридизации обозначают, исходя из числа и вида исходных атомных орбиталей. Например, если в гибридизации участвует одна  $s$ - и одна  $p$ -орбиталь, образуются две  $sp$ -гибридные орбитали, а атом подвергается  $sp$ -гибридизации.

Схемы, поясняющие процесс гибридизации атомных орбиталей, показаны на рис. 12.

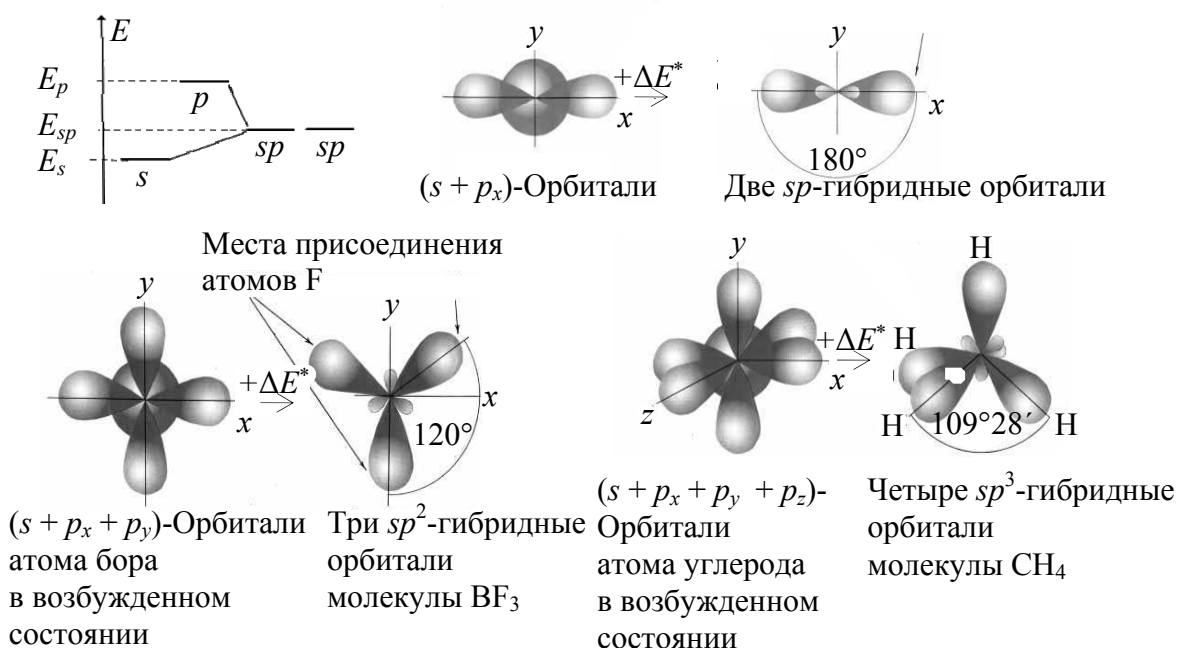


Рис. 12. Гибридизация атомных орбиталей

Гибридизации подвергаются не только орбитали, дающие  $\sigma$ -связи, но и орбитали несвязывающих электронных пар валентных атомных оболочек. Число гибридных орбиталей (тип гибридизации) зависит от того, какое соединение образует рассматриваемый атом.

Чтобы определить тип гибридизации, вначале следует рассчитать стерическое число (СЧ) – общее количество  $\sigma$ -связей атома и несвязывающих (неподеленных) электронных пар валентной оболочки:

$$\text{СЧ} = N_\sigma + \frac{N_{\text{гр}} - N_\sigma n_e - q_i}{2}$$

Первое слагаемое  $N_\sigma$  – число  $\sigma$ -связей, или число «соседей» центрального атома в рассматриваемой частице; второе слагаемое – число неподеленных электронных пар валентной оболочки центрального атома.

$N_{\text{гр}}$  – номер группы рассматриваемого атома в периодической системе – общее число электронов на валентных уровнях;  $n_e$  – степень

окисления атома, образующего связь с рассматриваемым атомом;  $N_{\sigma n_e}$  – общее число валентных электронов рассматриваемого атома, затраченных на образование связей любого типа;  $q_i$  – общий заряд частицы.

Таким образом, в числителе второго слагаемого – число несвязывающих электронов; делением на два получаем число несвязывающих электронных пар.

СЧ равно числу гибридных орбиталей и указывает тип гибридизации атома (табл. 1).

Таблица 1

Соответствие типа гибридизации стерическому числу атома

|                  |      |        |        |         |           |
|------------------|------|--------|--------|---------|-----------|
| СЧ               | 2    | 3      | 4      | 5       | 6         |
| Тип гибридизации | $sp$ | $sp^2$ | $sp^3$ | $sp^3d$ | $sp^3d^2$ |

**Пример.** Рассчитать стерическое число и определить тип гибридизации центрального атома для  $H_2O$ ,  $NH_4^+$ ,  $PCl_5$ .

*Решение.* Вначале определяем центральный атом указанной частицы, рассчитываем по вышеприведенной формуле СЧ, затем по табл. 1 устанавливаем тип гибридизации:

1)  $H_2O$ ; центральный атом – кислород,

$$СЧ(O) = 2 + \frac{6 - 1 \cdot 2 - 0}{2} = 4 \Rightarrow sp^3;$$

2)  $NH_4^+$ ; центральный атом – азот,

$$СЧ(N) = 4 + \frac{5 - 4 \cdot 1 - 1}{2} = 4 \Rightarrow sp^3;$$

3)  $PCl_5$ ; центральный атом – фосфор,

$$СЧ(P) = 5 + \frac{5 - 5 \cdot 1 + 0}{2} = 5 \Rightarrow sp^3d.$$

*Ответ.*  $H_2O$ : СЧ = 4,  $sp^3$ ;  $NH_4^+$ : СЧ = 4,  $sp^3$ ;  $PCl_5$ : СЧ = 5,  $sp^3d$ .

В части пространственного расположения связей и неподеленных электронных пар метод ВС дополняет *модель Гиллестри* – теория взаимного отталкивания электронных пар. Основные положения теории:

– все электронные пары (и связывающие, и несвязывающие) располагаются вокруг атома в соответствии с принципом наименьшей энергии, т. е. на максимальном удалении друг от друга:

$sp$  – на одной линии, угол между орбиталями  $180^\circ$ ;

$sp^2$  – по направлению к углам треугольника, угол  $120^\circ$ ;

$sp^3$  – по направлению к вершинам тетраэдра, угол  $109^\circ$ ;  
 $sp^3d$  – по направлению к вершинам тригональной бипирамиды,  
 углы  $120$  и  $90^\circ$ ;

$sp^3d^2$  – по направлению к вершинам октаэдра (тетрагональной бипирамиды), угол  $90^\circ$ ;


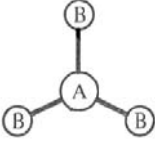
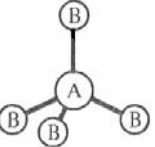
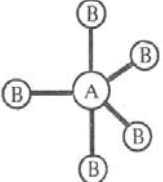
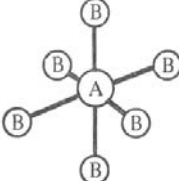
– несвязывающая электронная пара занимает больший объем, чем связывающая;

– отталкивание несвязывающих электронных пар сильнее, чем связывающих, что приводит к некоторому отклонению значений углов между связями в несимметричных молекулах от теоретических, соответствующих направлениям гибридных орбиталей.

Примеры строения некоторых молекул и ионов, не содержащих неподеленных электронных пар, с различным типом гибридизации приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Геометрическая форма частицы в зависимости от типа гибридизации**

| Тип гибридизации орбиталей | Геометрическая форма молекулы   | Примеры                                    |
|----------------------------|---|--|
| $sp$                       |  линейная                    | $\text{BeF}_2, [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ |
| $sp^2$                     |  треугольная                 | $\text{BF}_3, \text{NO}_3^-$               |
| $sp^3$                     |  тетраэдрическая             | $\text{CH}_4, \text{SiF}_4$                |
| $sp^3d$ или $dsp^3$        |  тригонально-дипирамидальная | $\text{PF}_5, \text{Fe}(\text{CO})_5$      |
| $sp^3d^2$ или $d^2sp^3$    |  октаэдрическая              | $\text{SF}_6, [\text{SiF}_6]^{2-}$         |



Основываясь на положениях модели Гиллеспи, можно предсказать пространственную конфигурацию молекулы или молекулярного иона.

Например, на рис. 13 представлена последовательность определения пространственной конфигурации молекулы оксида серы (IV).

Вначале нужно рассчитать стericкое число и установить тип гибридизации (см. пример на с. 23):

$$\text{СЧ}(\text{S}) = 2 + \frac{6 - 2 \cdot 2 - 0}{2} = 3 \Rightarrow sp^2.$$

Далее по табл. 2 находим, что при данном типе гибридизации гибридные орбитали направлены к углам треугольника (рис. 13, а). Поскольку две орбитали образуют две  $\sigma$ -связи с атомами кислорода, а одна орбиталь занята несвязывающей электронной парой (рис. 13, б), то форма молекулы оксида серы (IV) – *угловая*; угол между связями близок к  $120^\circ$ . Ввиду того, что атом кислорода принимает два электрона у атома серы, связь между атомами серы и кислорода – двойная; вторая связь –  $\pi$ -связь (рис. 13, в).

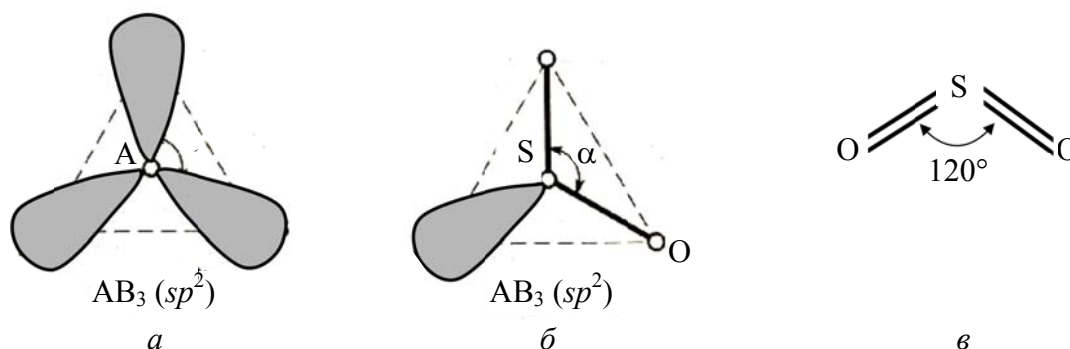


Рис. 13. Определение пространственной конфигурации молекулы  $\text{SO}_2$

Основными характеристиками химической ковалентной связи являются длина и энергия.

**Длина связи** – расстояние между ядрами взаимодействующих атомов в соединении. **Энергия связи** (энергия диссоциации связи) – энергия, высвобождающаяся при образовании связи (равна энергии, необходимой для разрыва связи). Длина и энергия зависят от радиусов атомов и типа связи.

Химическая связь может быть полярной, неполярной и ионной.

**Полярная связь** возникает при взаимодействии атомов с разной электроотрицательностью, при этом общая электронная плотность смещается в сторону более электроотрицательного атома ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ).

**Ионная связь** – предельный случай полярной ковалентной связи, когда общая электронная плотность полностью переходит к электроотрицательному атому и дальнейшее взаимодействие осуществляется в соответствии с законом Кулона. В силу этого ионная связь не обладает направленностью и насыщенностью (LiF, NaCl). В гомосоединениях (Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) связь неполярна.

Для характеристики реакционной способности молекул важно знать не только исходное распределение электронной плотности, но и возможности его изменения под действием внешнего электрического поля (например, поля окружающих ионов и т. п.). Способность к изменению полярности под действием внешнего электрического поля называется **поляризуемостью связи**. С увеличением размеров взаимодействующих атомов поляризуемость возрастает (например, в ряду HCl – HBr – HI).

Таким образом, основные положения метода ВС состоят в следующем:

1) химическая связь возникает при помощи общих электронных пар, образующихся по спинвалентному или донорно-акцепторному механизму из исходных атомных орбиталей. Химическая связь двухцентровая и двухэлектронная;

2) связь имеет пространственную направленность, которая зависит от пространственного расположения взаимодействующих атомных (исходных или гибридных) орбиталей;

3) прочность химической связи (длина и энергия) зависит от кратности и вида связи, ее полярности и поляризуемости.

**Метод молекулярных орбиталей.** Основываясь на методе ВС, невозможно объяснить устойчивость молекул с нечетным числом электронов на валентных атомных уровнях, магнитовосприимчивость веществ, их спектральные характеристики и т. п. Это можно разъяснить с помощью теории молекулярных орбиталей (МО). По этой теории после взаимодействия атомов полностью меняется структура энергетических электронных уровней – формируются многоцентровые, общие для всей молекулы, молекулярные орбитали.

Основные положения теории:

– число МО равно числу взаимодействующих АО;

– наиболее сильно взаимодействуют орбитали с близкими энергиями, при этом из двух таких АО образуются две МО, одна из которых будет обладать меньшей энергией – связывающая орбиталь, а другая – большей, так называемая разрыхляющая орбиталь. Схематичное изображение связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей молекулы водорода H<sub>2</sub> представлено на рис. 14;

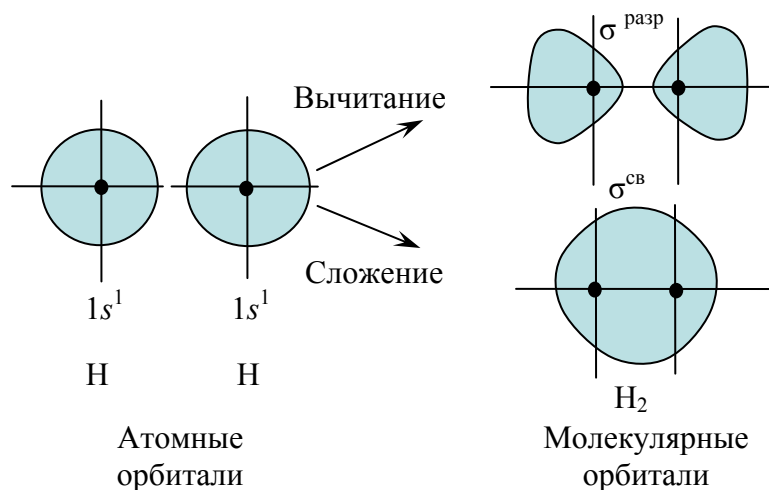


Рис. 14. Схема образования молекулярных орбиталей как линейной комбинации исходных орбиталей взаимодействующих атомов водорода

– число электронов на МО равно числу электронов на исходных АО, последовательность заполнения МО электронами подчиняется трем известным правилам: наименьшей энергии, принципу Паули, правилу Хунда;

– пространственная конфигурация молекулы определяется минимумом энергии внутримолекулярного отталкивания.

Энергию связи и ее длину в методе МО так же, как и в методе ВС, соотносят с порядком связи, который здесь вычисляется по формуле

$$n_{\text{св}} = \frac{n_e^{\text{св}} - n_e^{\text{разр}}}{2},$$

где  $n_e^{\text{св}}$  – число электронов на связывающих орбиталях;  $n_e^{\text{разр}}$  – число электронов на разрыхляющих орбиталях.

Если  $n_{\text{св}} = 0$ , то связь не образуется – нет выигрыша в энергии по сравнению с отдельно существующими атомами.

С ростом порядка связи длина связи уменьшается, энергия увеличивается.

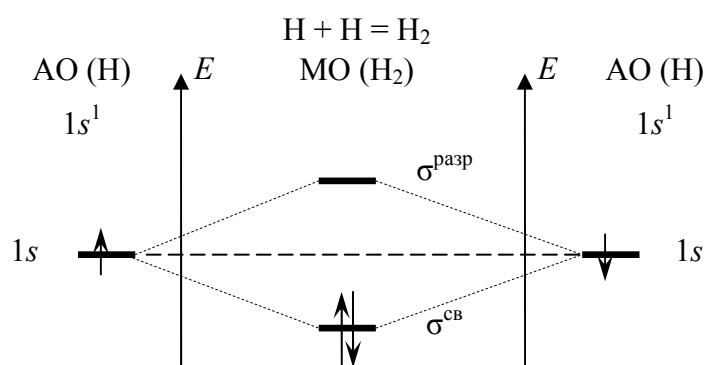
Так же, как и при рассмотрении метода ВС, образующиеся связи могут быть  $\sigma$ -,  $\pi$ -типа, обладают полярностью, поляризуемостью.

Для описания молекулы методом МО необходимо построить ее энергетическую диаграмму и рассчитать порядок связи.

Для построения энергетической диаграммы вначале следует записать условную реакцию образования рассматриваемой молекулы из атомов (или ионов) соответствующих элементов, а также составить

электронные конфигурации этих элементов. Затем, разделив область диаграммы на три области осями энергии, необходимо изобразить в правой и левой областях электронно-графические формулы исходных атомных орбиталей с соблюдением энергетических соотношений между ними. Средняя область – область молекулярных орбиталей, образующихся при расщеплении исходных атомных по вышеприведенным положениям теории молекулярных орбиталей. После распределения электронов на молекулярных орбиталях можно рассчитать порядок связи, а также высказать предположения об устойчивости рассматриваемой молекулы или иона.

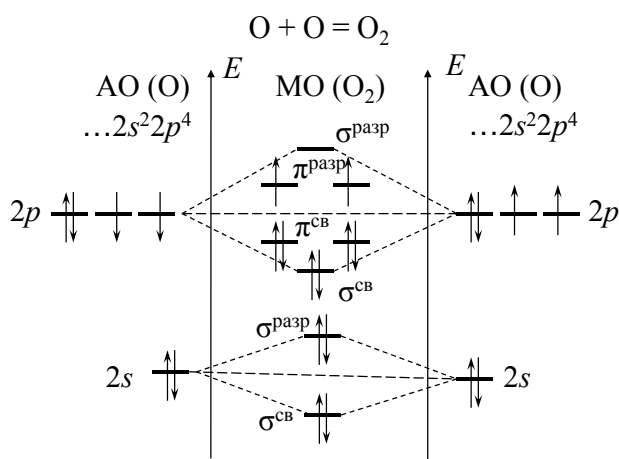
Примеры построения энергетических диаграмм для молекул  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  приведены на рис. 15–17 соответственно.



Взаимодействие  $s$ -орбиталей дает  $\sigma$ -связи.

$$\text{Порядок связи } n_{\text{св}} = (2 - 0) / 2 = 1$$

Рис. 15. Энергетическая диаграмма молекулы водорода  $H_2$

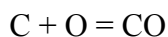


Взаимодействие  $s$ - и  $p_x$ -орбиталей дает  $\sigma$ -связи,

$p_y$ - и  $p_z$ -орбиталей –  $\pi$ -связи.

$$\text{Порядок связи } n_{\text{св}} = (8 - 4) / 2 = 2$$

Рис. 16. Энергетическая диаграмма молекулы кислорода  $O_2$



Поскольку электроотрицательность кислорода больше, энергия его внешних уровней меньше

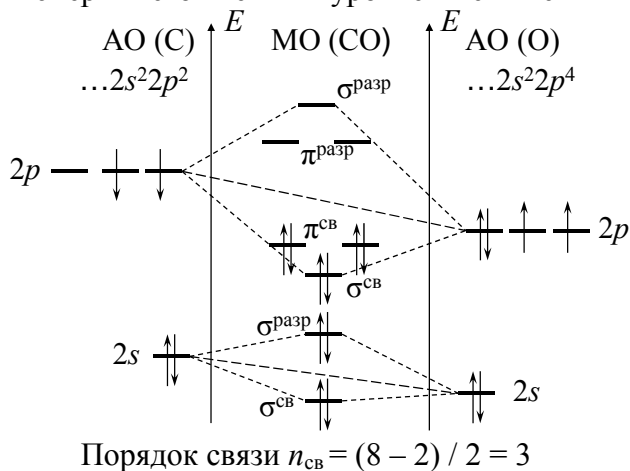


Рис. 17. Энергетическая диаграмма молекулы угарного газа CO

**Строение вещества.** Объединение молекул возникает за счет межмолекулярных взаимодействий. Все межмолекулярные взаимодействия можно условно разделить на две группы: универсальные и специфические.

**Универсальные взаимодействия** называют силами Ван-дер-Ваальса. Наличие этих взаимодействий является причиной перехода веществ из газообразного состояния в жидкое, устойчивости молекулярных кристаллов, адсорбции газов поверхностями твердых тел и др. Среди универсальных сил выделяют четыре составляющих: ориентационные, индукционные и дисперсионные силы притяжения, проявляющиеся на одних расстояниях, и силы отталкивания, обусловленные отталкиванием электронных облаков молекул и проявляющиеся при их дальнейшем сближении. *Ориентационная составляющая* связана с полярностью молекул. Молекула, обладающая дипольным моментом, притягивает другую полярную молекулу за счет электростатических сил диполь-дипольного взаимодействия (например, в жидком сероводороде). Молекулы при этом стремятся расположиться последовательно (рис. 18, *а*) либо антипараллельно (рис. 18, *б*).

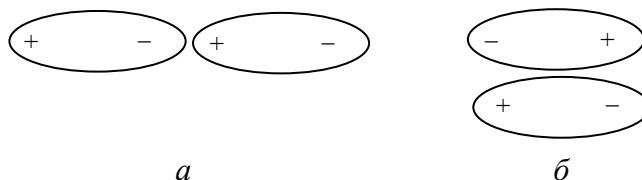
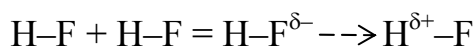


Рис. 18. Возникновение ориентационного взаимодействия полярных молекул:  
*а* – последовательное; *б* – антипараллельное

*Индукционная составляющая* возникает при взаимодействии полярной и неполярной молекул, например HCl и Cl<sub>2</sub>. При этом полярная молекула поляризует неполярную, в которой появляется (индуцируется) дипольный момент и, следовательно, возникает диполь-дипольное взаимодействие. *Дисперсионная составляющая* притяжения молекул возникает в результате флуктуаций электронных облаков валентных орбиталей, вследствие чего возникает кратковременная (10<sup>-8</sup> с) асимметрия распределения положительных и отрицательных зарядов. Попеременно возникающие диполи разных молекул ориентируются так, что возникает взаимное притяжение.

К *специфическим межмолекулярным взаимодействиям* относятся все виды взаимодействий донорно-акцепторного характера, т. е. связанные с переносом электронов от одной молекулы к другой. Наиболее важный пример – водородная связь. Она осуществляется между положительно поляризованным атомом водорода, химически связанным в одной молекуле, и отрицательно поляризованным атомом фтора, кислорода, азота (атомом элемента с высокой электроотрицательностью), принадлежащим другой молекуле (или той же, если молекула длинная, например белковая молекула):



Поляризованный атом водорода (фактически протон) с частично освобожденной s-орбиталью частично принимает электронную плотность неподеленной электронной пары электроотрицательного элемента. Поэтому энергия водородной связи выше энергии сил Ван-дер-Ваальса (8–16 кДж/моль), но меньше энергии ковалентной связи (150–400 кДж/моль), составляя 8 кДж/моль в водородных соединениях азота и около 40 кДж/моль для соединений фтора.

Водородная связь играет большую роль в процессах, протекающих при обычных температурах. Она обуславливает спиральные конфигурации вторичной структуры молекул белков, нуклеиновых кислот и важна в биологических процессах. Водородная связь ответственна за сильную ассоциацию молекул и высокую диэлектрическую постоянную воды. Благодаря водородным связям лед легче жидкой воды.

Молекулы или атомы газообразных веществ движутся хаотически и преобладающую часть времени находятся на больших (в сравнении с их собственными размерами) расстояниях. Это говорит о том, что силы взаимодействия между ними малы в сравнении с их кинетической энергией.

Если вещество находится в твердом или жидком (конденсированном) состоянии – имеет постоянный объем при постоянной температуре,

то можно говорить о наличии значительной энергии взаимодействия между частицами этого вещества.

В жидком состоянии энергия межмолекулярного взаимодействия частиц соизмерима с кинетической энергией их движения. Поэтому в большинстве жидкостей наблюдается ближний порядок – число ближайших «соседей» у каждой молекулы и их взаимное расположение приблизительно одинаковы во всем объеме данной жидкости.

Твердые тела имеют, как правило, кристаллическую структуру. Такая структура предполагает правильную периодическую повторяемость расположения частиц в пространстве – в узлах кристаллической решетки. По виду частицы в узлах различают ионные, молекулярные, атомные и металлические решетки.

*Ионная решетка* состоит из ионов противоположного знака, чередующихся в узлах (NaCl, NH<sub>4</sub>Cl). Силы связи здесь имеют электростатическую природу. Ионные решетки, как правило, образуют соли, а также некоторые оксиды.

*Узлы молекулярной решетки* образованы молекулами – большинство неметаллов, твердые газы, органические вещества. Силы связи здесь – силы Ван-дер-Ваальса (дисперсионное взаимодействие) или при определенном составе молекул – водородная связь.

В *атомных решетках* атомы связаны за счет ковалентной связи. К веществам с атомной решеткой относятся некоторые простые вещества, например алмаз, кремний и др. В узлах *металлической решетки* располагаются атомы металлов, а валентные электроны, осуществляющие химическую связь между ними, способны свободно перемещаться в объеме кристалла, создавая так называемый электронный газ, обуславливающий высокую тепло- и электропроводность металлов.

Применение метода МО к кристаллической структуре – зонная теория кристаллов – позволяет объяснить изменение свойств веществ при изменении строения их внешних электронных оболочек.

Как было показано ранее, при сближении двух атомов происходит расщепление исходных атомных состояний на два уровня – связывающий и разрыхляющий. Если взаимодействует  $N$  атомов, то каждое энергетическое состояние сместится энергетически и расщепится на  $N$  уровней. Поскольку число атомов в кристалле очень велико, разница в энергиях этих уровней очень мала – образуется энергетическая зона. Орбитали энергетической зоны можно считать аналогами молекулярной орбитали, распространяющейся на весь кристалл. Эти орбитали заполняются двумя электронами, как и орбитали атома или молекулы. Зона, которую занимают электроны внешнего уровня, осуществляющие

химическую связь, называется валентной зоной. Ближайшая к ней свободная зона называется зоной проводимости. Если ширина запрещенной зоны более 3 эВ, вещество является диэлектриком, от 0,1 до 3 эВ – полупроводником. Отсутствие запрещенной зоны – металл. На рис. 19 представлены схемы образования валентной зоны и зоны проводимости для натрия (металл, электронный проводник) и углерода (алмаз, диэлектрик).

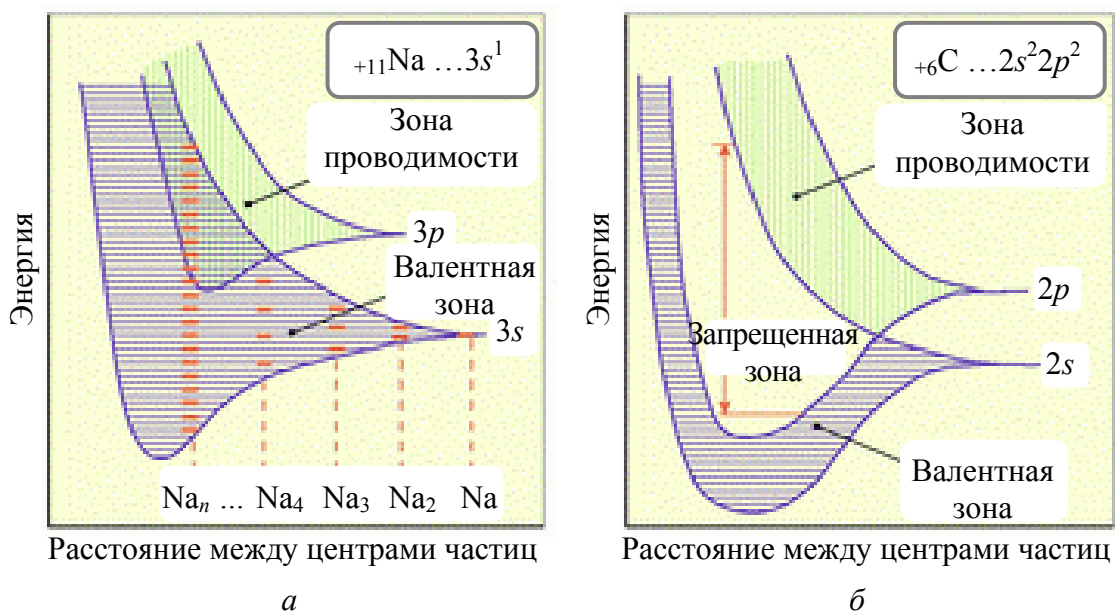


Рис. 19. Схема формирования зонной структуры кристалла при сближении атомов натрия (а) и углерода (б)

Для большинства веществ, находящихся в твердом состоянии, закон постоянства состава не выполняется. Это связано с тем, что в кристаллической структуре любого твердого вещества всегда имеются отклонения от идеальной структуры и стехиометрического состава. Эти отклонения определяются большим числом факторов, связанных с технологией получения, выделения и очистки вещества. Так, например, в диоксиде титана  $TiO_2$  содержание кислорода находится в пределах 1,2–2,0 атомов на один атом титана. Такие соединения называют соединениями переменного состава.



### 3. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

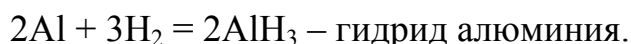
Основной особенностью атомов химических элементов является их способность образовывать химические соединения. Исключение составляют представители группы благородных газов (He, Ne, Ar), которые практически при всех условиях атомарны и не проявляют химической активности. Все остальные элементы периодической системы в атомарном состоянии химически активны и образуют многочисленные гомо- и гетеросоединения.

**Гомосоединение** – продукт взаимодействия атомов одного и того же элемента. Примеры: молекулы газов –  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ; жидкости – ртуть Hg; твердые вещества – железо Fe, кремний Si. Степень окисления атомов элемента в гомосоединении равна нулю:  $O_2^0$ ,  $Cu^0$ ,  $Al^0$ ,  $S_8^0$ ,  $I_2^0$ .

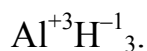
Среди гомосоединений выделяют *простые вещества* – наиболее устойчивое гомосоединение в характерном для него агрегатном состоянии. Пример: углерод образует несколько кристаллических форм – алмаз, графит, карбин, фуллерены с различным числом атомов углерода, углеродные нанотрубки. Наиболее устойчивая форма – простое вещество – графит.

**Гетеросоединения** – продукты взаимодействия атомов различных элементов. Гетеросоединения делятся на соединения стехиометрического состава (с целочисленными индексами в формулах  $H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  и т. п.) и соединения нестехиометрического состава  $ZrN_{0,69}$ ,  $TiO_{1,2}$ . Мы изучаем химию стехиометрических соединений.

*Простейшие гетеросоединения*, состоящие из атомов двух элементов, называют *бинарными*. При их образовании атом более электроотрицательного элемента приобретает характерную для него отрицательную степень окисления, а атом менее электроотрицательного элемента – соответственно, положительную:



В данной реакции алюминий Al имеет степень окисления +3, а более электроотрицательный элемент водород H – низшую степень окисления –1:



Другой пример – соединение кальция и азота:



Наиболее распространенные бинарные соединения – оксиды.

*Сложные гетеросоединения* – основания, кислоты, соли, комплексы соединения.

Важнейшими классами неорганических соединений являются **оксиды, основания, кислоты и соли**.

Основания и кислородсодержащие кислоты часто рассматриваются как гидраты оксидов и объединяются в единый класс **гидроксидов**, имеющих основной, амфотерный или кислотный характер.

**Оксиды.** Бинарные соединения, в состав которых входят атомы кислорода в степени окисления  $-2$  ( $\text{O}^{-2}$ ), называются **оксидами**.

*Название оксида* состоит из слова «оксид» и названия элемента в родительном падеже. Переменная степень окисления указывается в скобках:  $\text{FeO}$  – оксид железа (II);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа (III).

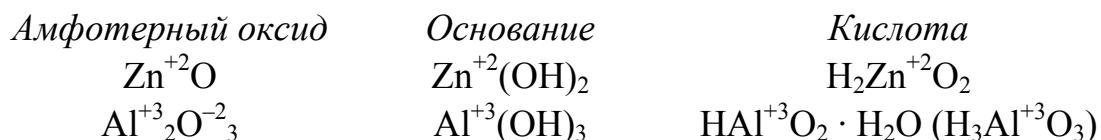
**Классификация оксидов:**

- несолеобразующие, или безразличные ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$ );
- солеобразующие: основные, амфотерные, кислотные.

**Основные оксиды** – это оксиды *металлов* в невысокой степени окисления (+1, +2). Исключение составляют оксиды  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$ , являющиеся амфотерными. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, образуя соли. Основным оксидам отвечают гидроксиды – основания. Например:



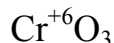
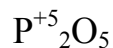
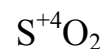
**Амфотерные оксиды** – оксиды *металлов* в степенях окисления +3, +4 и некоторые оксиды металлов в степени окисления +2 ( $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$ ). Амфотерные оксиды взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями (щелочами), образуя соли. Амфотерным оксидам отвечают гидроксиды, проявляющие как свойства кислот, так и свойства оснований. Например:



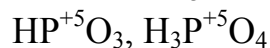
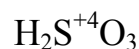
**Кислотные оксиды** – оксиды *неметаллов* (кроме несолеобразующих оксидов) в любой степени окисления и оксиды *металлов* в высоких

степенях окисления (+5 и выше). Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами, образуя соли. Кислотным оксидам отвечают гидроксиды – кислоты. Например:

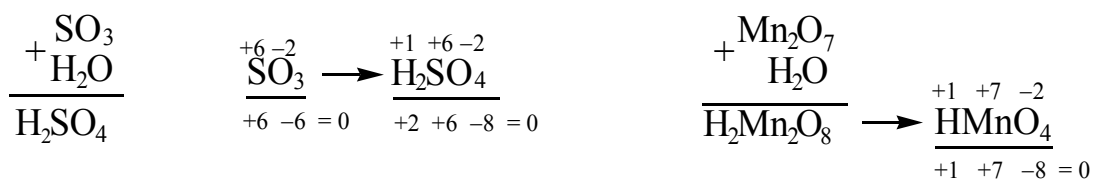
*Кислотный оксид*



*Кислота*



Чтобы правильно написать формулу кислоты, соответствующую данному оксиду, к оксиду добавляем  $H_2O$  и подсчитываем число атомов каждого элемента:

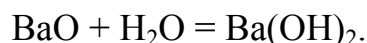
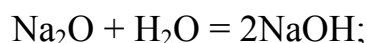


Если металл проявляет разные степени окисления и образует несколько оксидов, то чем выше степень окисления металла, тем более кислотный характер будет носить этот оксид. Так,  $Mn^{+2}O$  – основной оксид,  $Mn^{+4}O_2$  – амфотерный,  $Mn^{+7}_2O_7$  – кислотный оксид.

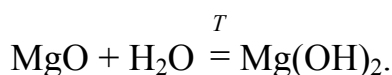
### ***Химические свойства оксидов.***

#### **1. Взаимодействие с *водой*.**

*Основные оксиды* с водой образуют основания, но при обычных условиях с водой взаимодействуют лишь оксиды щелочных ( $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Rb_2O$ ,  $Cs_2O$ ,  $Fr_2O$ ) и щелочноземельных металлов ( $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $RaO$ ):

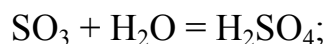


Оксид магния реагирует с водой лишь при нагревании:



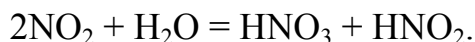
Оксиды, которым соответствуют нерастворимые основания, с водой непосредственно не взаимодействуют.

*Кислотные оксиды* (ангидриды) с водой образуют кислоты:



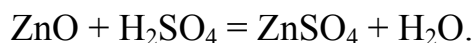
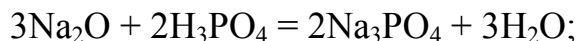
Большинство кислотных оксидов реагирует с водой; оксиды, которым соответствуют нерастворимые кислоты, например оксид кремния (IV), с водой непосредственно не взаимодействуют.

Существуют кислотные оксиды, способные при взаимодействии с водой давать две кислоты, например  $\text{NO}_2$ :



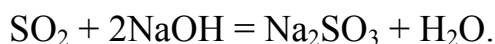
## 2. Взаимодействие с *кислотами*.

Все основные и амфотерные оксиды реагируют с кислотами, образуя соль и воду:

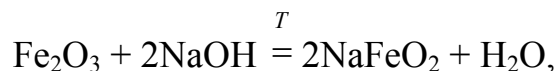


## 3. Взаимодействие со *щелочами*.

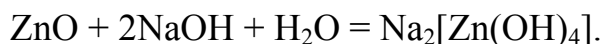
Кислотные и амфотерные оксиды реагируют со щелочами, образуя соль и воду:



Реакции с *амфотерными оксидами*, как правило, осуществляют либо при сплавлении:

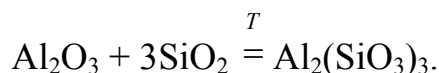
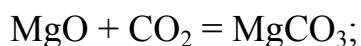


либо в концентрированных растворах щелочей:



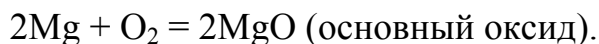
## 4. Взаимодействие основных и амфотерных *оксидов с кислотными и амфотерными*.

Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами, образуя соли:

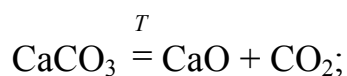
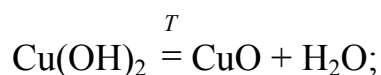


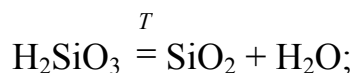
## *Получение оксидов.*

1. Окисление простого вещества кислородом, как правило, при нагревании:

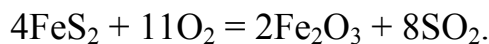
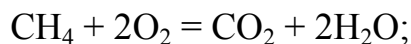


2. Термическое разложение соответствующих кислот, оснований, а также неустойчивых при нагревании солей:





3. Окисление кислородом сложных веществ:



**Основания.** Соединения, состоящие из катионов металла, связанных с одной или несколькими гидроксогруппами  $\text{OH}^-$ , называются **основаниями**.

Все основания делятся на две группы: хорошо растворимые в воде и малорастворимые в воде (их условно называют нерастворимыми). Растворимые в воде сильные основания называются **щелочами**. Это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

**Классификация оснований:**

– однокислотные ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{CuOH}$ );

– многокислотные ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

**Кислотность оснований** определяют по числу гидроксогрупп, связанных с ионами металлов.

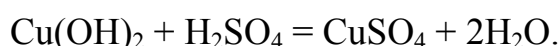
**Химические свойства оснований.**

1. Отношение к **индикаторам**.

Растворимые основания (щелочи) изменяют цвет индикаторов: лакмуса – в синий; фенолфталеина – в малиновый; метилового оранжевого – в желтый.

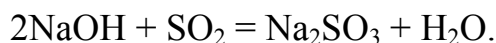
2. Взаимодействие с **кислотами**.

Все основания взаимодействуют с кислотами, образуя соль и воду. Эта реакция является реакцией **нейтрализации**:



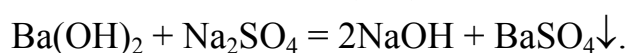
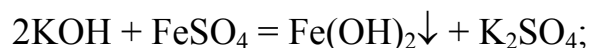
3. Взаимодействие с **кислотными оксидами** (ангидридами кислот).

Основания взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием соли и воды:



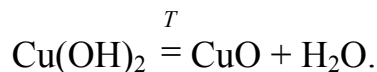
4. Взаимодействие с **солями**.

**Растворимые основания** реагируют с **растворимыми солями**, образуя новое основание и новую соль, при этом один из продуктов реакции обязательно должен выделяться в виде осадка:



### 5. *Разложение* оснований при нагревании.

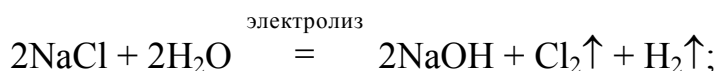
Большинство оснований при нагревании разлагаются на оксид и воду:



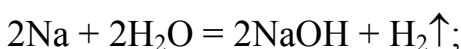
### *Получение оснований.*

1. Растворимые основания получают:

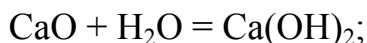
а) электролизом водных растворов солей:



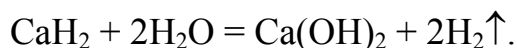
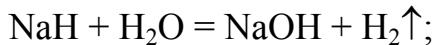
б) взаимодействием наиболее активных (щелочных и щелочноземельных) металлов с водой:



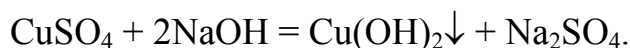
в) взаимодействием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



г) взаимодействием гидридов активных металлов с водой:

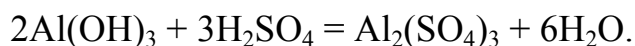
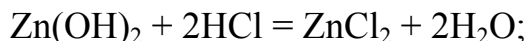
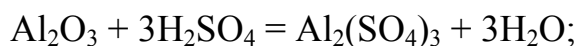
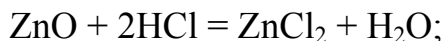


2. Нерастворимые основания получают действием растворимого основания на раствор соли:

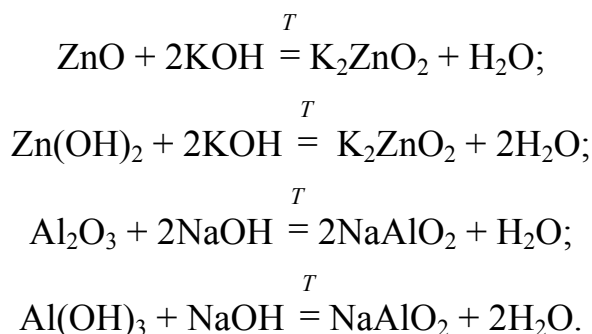


**Амфотерные оксиды и гидроксиды.** *Амфотерными* называют оксиды и гидроксиды, проявляющие как основные, так и кислотные свойства, т. е. реагирующие соответственно как с кислотами, так и со щелочами. Амфотерному оксиду соответствует амфотерный гидроксид.

Проявляя основные свойства, амфотерные оксиды и гидроксиды реагируют с кислотами, образуя соль и воду, например:

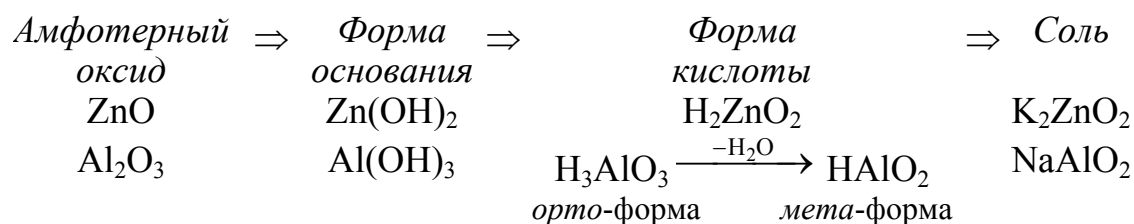


Проявляя кислотные свойства, они реагируют со щелочами, также образуя соль и воду, например при сплавлении:



В водных растворах результатом взаимодействия будут комплексные соли.

Чтобы правильно составить формулу образующейся соли, следует написать формулу амфотерного гидроксида так, как обычно записывается формула кислоты, и отсюда найти формулу соответствующего кислотного остатка. Например, в случае соединений цинка и алюминия надо мысленно проделать следующие *логические переходы*:



**Кислоты.** Сложные вещества, которые состоят из атомов водорода и кислотного остатка, называются *кислотами*.

Названия наиболее часто встречающихся кислот и соответствующих им солей приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Наиболее часто встречающиеся кислоты и соответствующие им соли**

| Название кислоты | Формула                        | Анион кислотного остатка      | Название средней соли |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Фтороводородная  | HF                             | F <sup>-</sup>                | Фторид                |
| Хлороводородная  | HCl                            | Cl <sup>-</sup>               | Хлорид                |
| Хлорная          | HClO <sub>4</sub>              | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | Перхлорат             |
| Иодоводородная   | HI                             | I <sup>-</sup>                | Иодид                 |
| Серная           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Сульфат               |
| Сернистая        | H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | Сульфит               |
| Сероводородная   | H <sub>2</sub> S               | S <sup>2-</sup>               | Сульфид               |

| Название кислоты          | Формула                                       | Анион кислотного остатка                     | Название средней соли |
|---------------------------|---|--|-----------------------|
| Азотная                   | HNO <sub>3</sub>                              | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | Нитрат                |
| Азотистая                 | HNO <sub>2</sub>                              | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                 | Нитрит                |
| Метафосфорная             | HPO <sub>3</sub>                              | PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | Метафосфат            |
| Ортофосфорная (фосфорная) | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                | Ортофосфат (фосфат)   |
| Угольная                  | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                | Карбонат              |
| Кремниевая                | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>               | SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | Силикат               |
| Марганцевая               | HMnO <sub>4</sub>                             | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                | Перманганат           |
| Хромовая                  | H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>               | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | Хромат                |
| Двухромовая               | H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> | Дихромат              |
| Циановодородная           | HCN   | CN <sup>-</sup>                              | Цианид                |
| Уксусная                  | CH <sub>3</sub> COOH                          | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>             | Ацетат                |

**Классификация кислот:**

- одноосновные (HCl, HNO<sub>3</sub>);
- многоосновные (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

*Основность кислоты* определяют по числу атомов водорода в кислоте, способных замещаться на атомы металла.

По содержанию кислорода различают:

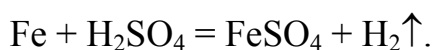
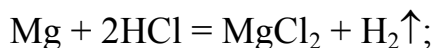
- бескислородные кислоты (HCl, H<sub>2</sub>S, HCN);
- кислородсодержащие кислоты (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>).

**Химические свойства кислот.****1. Отношение к индикаторам.**

В растворах кислот индикаторы лакмус и метиловый оранжевый окрашиваются в красный цвет; фенолфталеин в кислой среде бесцветен.

**2. Взаимодействие с металлами.**

Взаимодействие кислот с металлами приводит к образованию соли и выделению водорода:



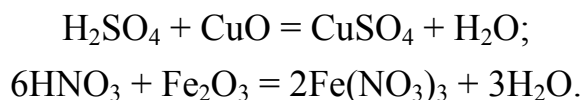
Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, могут замещать атомы водорода в кислотах, при этом образуется соль и выделяется водород, причем металл окисляется до низшей устойчивой в водной среде степени окисления (например, железо – до Fe<sup>2+</sup>).



При действии *азотной* (в любой концентрации) или *концентрированной серной кислоты* на металлы также образуются соли, но *водород не выделяется*.

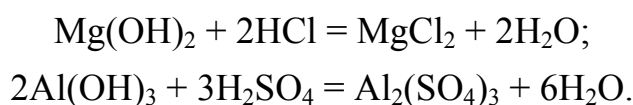
### 3. Взаимодействие с *оксидами*.

Взаимодействие кислот с основными и амфотерными оксидами приводит к образованию соли и воды:



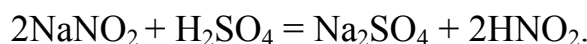
### 4. Взаимодействие с *основаниями*.

Кислоты взаимодействуют с основаниями (*реакция нейтрализации*), образуя соль и воду:

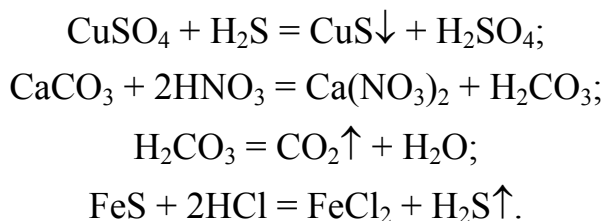


### 5. Взаимодействие с *солями*.

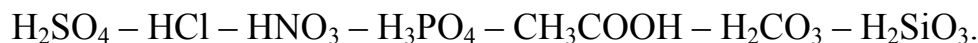
Кислоты взаимодействуют с солями, образуя новые кислоты (иногда их ангидриды) и новые соли. Реакции кислот с солями могут происходить при определенных условиях. Например, сильные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.) вытесняют в процессе взаимодействия с солями более слабые кислоты ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.):



Кроме того, реакция возможна, если в результате образуется нерастворимое, разлагающееся или летучее вещество (кислота или ее ангидрид):

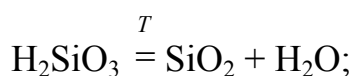


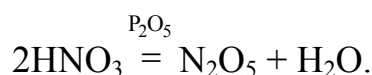
По способности вытеснять другие кислоты из их солей кислоты можно расположить в ряд:



### 6. *Разложение* кислот.

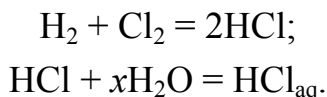
Кислородсодержащие кислоты могут разлагаться при нагревании или действии на них осушителей ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) на оксид и воду:



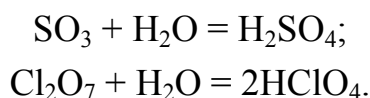


**Получение кислот.**

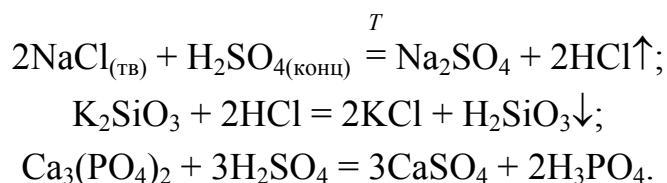
1. Только для *бескислородных кислот*: реакция простого вещества с водородом, затем растворение полученного газа в воде:



2. Только для *кислородсодержащих кислот*: взаимодействие ангидрида с водой (если образующаяся кислота растворима в воде):



3. Как для кислородсодержащих, так и для бескислородных кислот: действие сильной кислоты на соль с образованием летучей ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ), или малорастворимой ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), или слабой кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и др.):

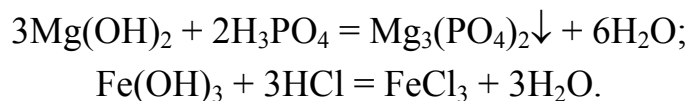


**Соли.** Соединения, состоящие из атомов металла и кислотного остатка, называются *солями*.

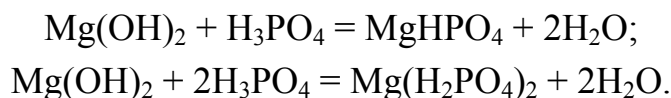
**Классификация солей:**

- средние, или нормальные ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ );
- кислые ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ );
- основные ( $\text{ZnOHCl}$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ );
- комплексные ( $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

**Средние соли** – соли, полученные в результате полного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла:

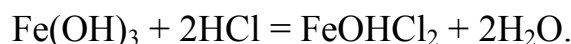
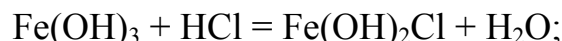


**Кислые соли** – соли, полученные в результате неполного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла:



Кислые соли могут образовывать только многоосновные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и т. д.).

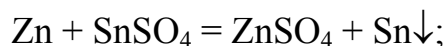
**Основные соли** – соли, полученные в результате неполного замещения гидроксогрупп  $\text{OH}^-$  в основании на кислотные остатки:



Основные соли могут образовывать только многокислотные основания ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и т. д.).

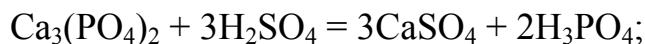
**Химические свойства солей.**

1. Взаимодействие с **металлами** (кроме щелочных и щелочноземельных):

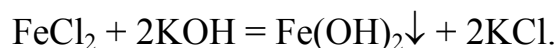
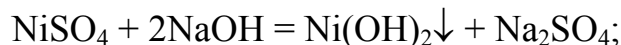


Металлы, расположенные в ряду напряжений левее, могут вытеснять металлы, расположенные в этом ряду правее, из растворов их солей, в результате чего образуется соль более активного металла и осадок менее активного металла.

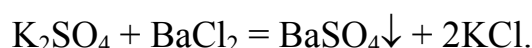
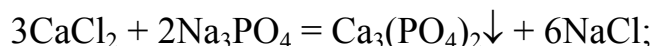
2. Взаимодействие **кислот с солями**:



3. Взаимодействие **оснований (щелочей) с солями**:



4. Взаимодействие **двух солей**:

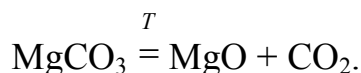


Две растворимые соли могут реагировать друг с другом и давать две новые соли, одна из которых должна выделяться в виде осадка.

Последние три случая представляют собой **реакции ионного обмена**, которые идут лишь при условиях, определяющих возможность протекания реакций этого типа (хотя бы один из образующихся продуктов должен уходить из зоны реакции: выпадать в осадок или выделяться в виде газа).

5. **Разложение** солей.

Некоторые соли сравнительно легко разлагаются при нагревании. Так, карбонаты (за исключением карбонатов щелочных металлов) при нагревании разлагаются на оксид металла и углекислый газ:



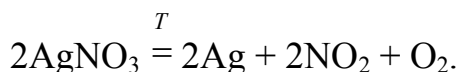
Если же оксид неустойчив, то образуется металл:



Разложение при нагревании характерно и для нитратов. В случае нитратов щелочных металлов продуктами разложения являются соответствующие нитриты:



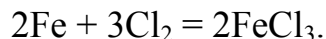
Нитраты других металлов разлагаются до оксидов (если последние устойчивы при нагревании) или до металла (если оксиды неустойчивы). Например:



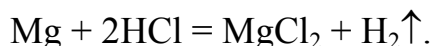
### ***Получение солей.***

*Средние соли* можно получать, используя следующие реакции:

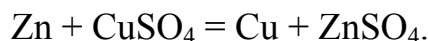
1. Синтез из простых веществ (реакция соединения металла и неметалла):



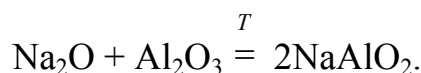
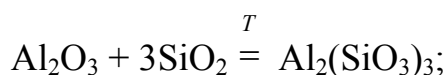
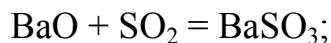
2. Действие кислоты на металл:



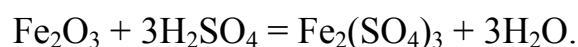
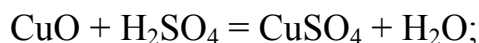
3. Действие металла, стоящего левее в ряду напряжений, на соль металла, находящегося в этом ряду правее:



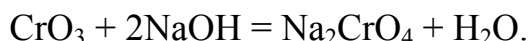
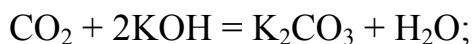
4. Реакция соединения оксидов:



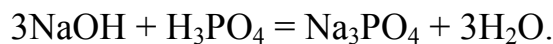
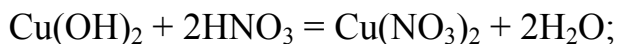
5. Действие кислоты на основной или амфотерный оксид:



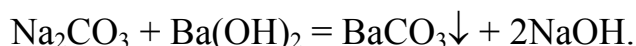
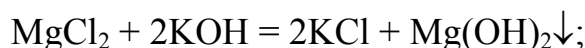
6. Действие кислотного оксида на основание:



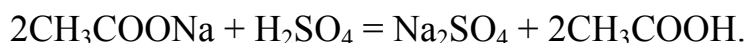
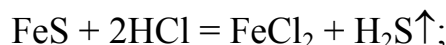
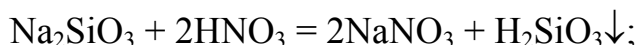
7. Реакция нейтрализации между кислотой и основанием:



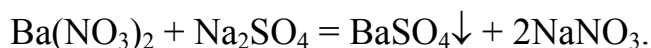
8. Реакция обмена между растворимой солью и растворимым основанием:



9. Реакция обмена между кислотой и солью:



10. Реакция обмена между растворимыми солями:



**Комплексные соединения.** Сложные ионы или молекулы, устойчивые как в растворенном, так и в кристаллическом состоянии, имеющие определенное строение и состоящие из частиц, способных к самостоятельному существованию, называются *комплексными соединениями*.

Основа комплексного соединения – комплексообразователь, или центральный ион. Это ион металла с незаполненными близкими по энергии электронными оболочками. Комплексообразователями являются все металлы, кроме десяти щелочных и щелочноземельных.

Свободные электронные оболочки комплексообразователя могут быть заполнены несвязывающими электронными парами других молекул или ионов, называемых лигандами.

Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения. Число лигандов, которое присоединяет комплексообразователь, называется координационным числом (КЧ) центрального атома. КЧ часто равно удвоенному заряду комплексообразователя (рис. 20). Суммарный заряд комплексной частицы компенсируется ионами внешней сферы.

Химические связи между комплексообразователем и лигандами ковалентные полярные, прочные, образованы по донорно-акцепторному механизму. Связи внешней сферы – ионные.

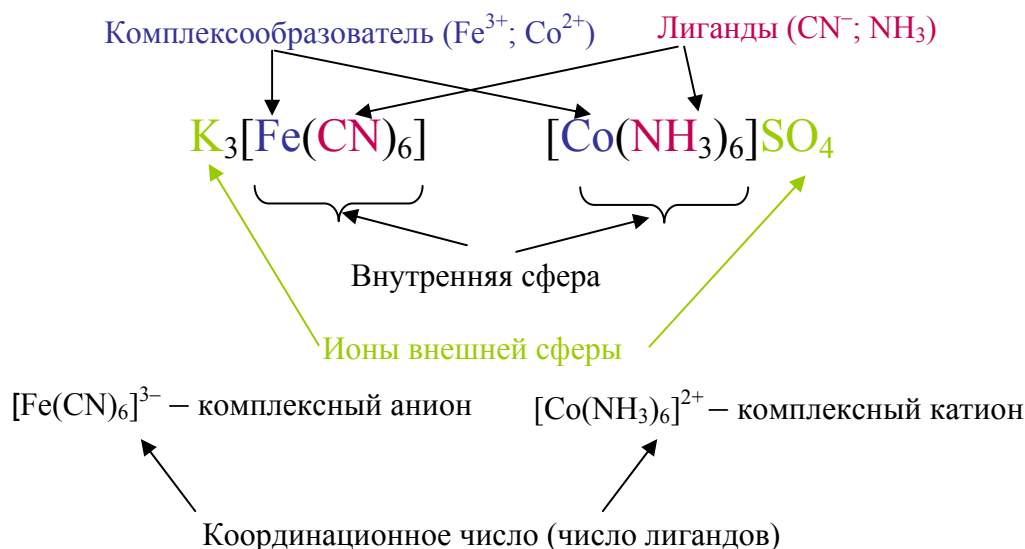


Рис. 20. Составляющие комплексных соединений

Название комплексной соли строится также, как и у обычных солей: вначале называют анион, затем катион. Название комплексного иона начинается с указания числа (на греческом) и названия заряженных лигандов, затем – незаряженных, после чего называется комплексообразователь. Названия лигандов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Рекомендованные названия анионных и нейтральных лигандов

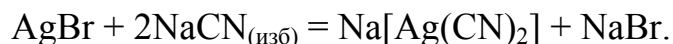
| Формула       | Лиганд | Формула              | Лиганд   |
|---------------|--------|----------------------|----------|
| $\text{F}^-$  | Фторо  | $\text{OH}^-$        | Гидроксо |
| $\text{Cl}^-$ | Хлоро  | $\text{H}_2\text{O}$ | Аква     |
| $\text{I}^-$  | Иодо   | $\text{NH}_3$        | Аммин    |
| $\text{CN}^-$ | Циано  | $\text{CO}$          | Карбонил |

Традиционно в названиях катионных и нейтральных комплексов используются русские названия центральных атомов: железо, медь, платина.

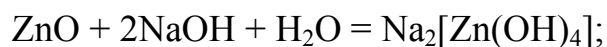
В названиях анионных комплексов вводится суффикс «-ат», который добавляется к корню латинского названия центрального атома: алюминат (алюминий), аргентат (серебро), аурат (золото), купрат (медь), меркурат (ртуть), феррат (железо), плюмбат (свинец), станнат (олово) и т. д. Иногда следует указать степень окисления комплексообразователя.

Например, рассмотренное выше комплексное соединение железа будет называться гексацианоферрат (III) калия, а кобальта – сульфат гексаамминокобальта (II).

Важнейший способ получения комплексных соединений – добавление к соединению, содержащему ион-комплексообразователь, избытка соединения, в состав которого входят частицы – лиганды. Например, при получении дицианоаргентата натрия к нерастворимой в воде соли AgBr добавляют раствор цианида натрия в количестве, превышающем стехиометрическое (в избытке):



Взаимодействие амфотерных оксидов и гидроксидов со щелочами в водных растворах происходит с образованием гидроксокомплексов:



Полученная в последних двух реакциях соль – тетрагидроксоцинкат натрия в отличие от исходных соединений цинка хорошо растворима в воде, что еще раз позволяет отметить прочность химических связей во внутренней сфере комплексного соединения.

## 4. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Вещество может претерпевать физические и химические превращения. Физические превращения связаны с изменением агрегатного состояния вещества, при этом меняется длина межструктурных (межмолекулярных) связей.

Химическими превращениями называются процессы, при которых изменяется состав и строение вещества.

Химические реакции можно классифицировать по различным признакам:

- число и состав реагентов и продуктов реакции;
- агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции;
- тепловой эффект реакции;
- постоянство степеней окисления элементов.

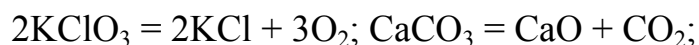
Рассмотрим подробнее каждый классификационный признак.

1. В зависимости от числа и состава реагентов и продуктов реакции делятся на реакции:

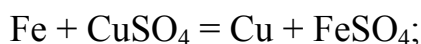
а) соединения:



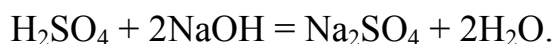
б) разложения:



в) замещения:

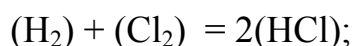


г) обмена:

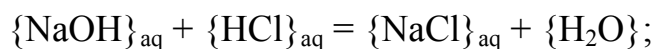


2. По агрегатному состоянию реагентов и продуктов реакции различают:

а) газофазные реакции:



б) жидкофазные реакции:

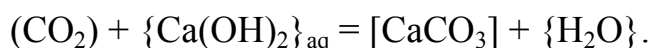




в) твердофазные реакции:



Агрегатное состояние вещества указывают скобками: круглыми ( ) – газ; фигурными { } – жидкость; квадратными [ ] – твердая фаза. Реакции (а) и (б) называют гомогенными (однофазными). Значительная доля реакций представляет собой гетерогенный процесс, где взаимодействуют вещества в различных агрегатных состояниях:



3. Исходя из теплового эффекта реакции бывают:

а) экзотермические – протекающие с выделением тепла;

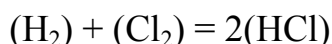
б) эндотермические – поглощающие тепло (охлаждающие окружающую среду).

Природа тепловых эффектов будет рассмотрена в п. 5.1.

Степень окисления элементов реагирующих веществ не изменяется в реакциях кислотно-основного взаимодействия и реакциях ионного обмена, а также в некоторых реакциях соединения. В ходе таких реакций происходит перегруппировка существующих межатомных связей. С реакциями такого типа мы ознакомились при изучении основных классов неорганических соединений.

Реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений, называются **окислительно-восстановительными**.

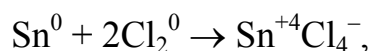
В зависимости от того, по какому признаку классифицируется химическое превращение, одна и та же реакция может быть отнесена к различным типам. Например, реакция синтеза хлороводорода



является окислительно-восстановительной, гомогенной (газофазной) и экзотермической реакцией соединения.

### **Окислительно-восстановительные реакции**

К окислительно-восстановительным реакциям (ОВР) относятся реакции с участием простых веществ, например:



а также разнообразные реакции с участием сложных веществ.

Изменение степени окисления связано с передачей электронов от одних атомов к другим.

**Окислитель** – вещество (атомы, молекулы, ионы), которое принимает электроны в данной окислительно-восстановительной реакции, например  $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ .

**Восстановитель** – вещество (атомы, молекулы, ионы), которое отдает электроны в данной окислительно-восстановительной реакции, например  $\text{Sn}^0 - 4e^- \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ .

Процесс присоединения электронов окислителем называется восстановлением (в данной реакции восстанавливается хлор).

Процесс отдачи электронов восстановителем называется окислением (в данной реакции окисляется олово).

Это сопряженные процессы. Число отданных в ходе реакции электронов равно числу принятых. В рассматриваемой простейшей реакции один атом олова отдает четыре электрона, и две молекулы газообразного хлора принимают четыре электрона.

Используя понятие о степени окисления, можно дать более общее определение процессов окисления и восстановления: при окислении степень окисления атома увеличивается, при восстановлении – уменьшается. Соответственно, **восстановитель понижает свою степень окисления, а окислитель, напротив, повышает.**

Окислитель может проявлять свою функцию только тогда, когда в реакционной среде одновременно присутствует восстановитель, и наоборот.

В результате реакции не может получиться окислитель или восстановитель, более сильный в сравнении с исходным. Например,  $\text{F}^-$  формально обладает признаками восстановителя (низшая возможная степень окисления), но тогда в процессе окисления должен получиться  $\text{F}_2$ , а это самый сильный окислитель. Поэтому фторид-ионы не проявляют восстановительной активности.

Среди простых веществ окислительные свойства проявляют типичные неметаллы – элементы с высокой электроотрицательностью, такие как  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Их степень окисления в ходе ОВР понижается до минимальной.

Восстановителями среди простых веществ являются металлы. Их степень окисления в ходе ОВР всегда повышается.

Окислительно-восстановительные свойства элемента в составе сложных соединений выражаются максимальным и минимальным значениями его степеней окисления. В этих *крайних состояниях*, определяемых положением в таблице Менделеева, элемент имеет возможность проявить только одну функцию – окислителя или восстановителя. Следовательно, и вещества, содержащие элементы в максимальных

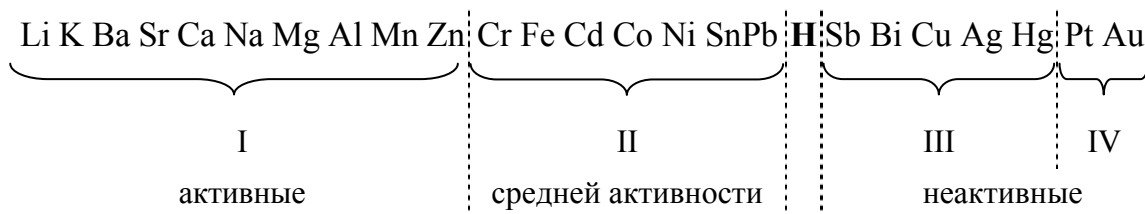
степенях окисления, являются окислителями ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.), а в минимальных – восстановителями ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  и др.). Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и др.).

Для анализа исходных веществ на предмет их способности к окислению (восстановлению) и оценки возможных продуктов реакции нужно знать возможные степени окисления каждого элемента, уметь определять степень окисления в химической формуле, а также прогнозировать кислотно-основные свойства элемента в нужной степени окисления для записи химической формулы продукта реакции в данной среде.

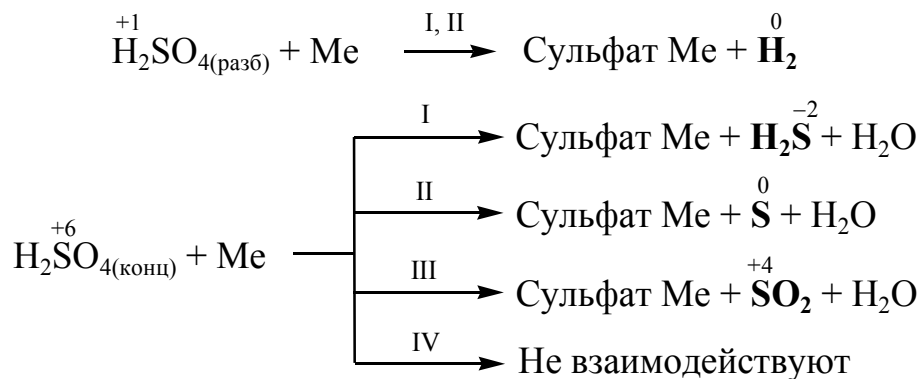
Для упрощения работы по прогнозированию результатов ОВР и написанию реакций соответствующего типа рассмотрим далее основные окислители и восстановители, а также некоторые продукты их превращений.

В частности, особенности взаимодействия металлов и неметаллов (восстановителей) с кислотами (окислителями) могут быть представлены в виде схем.

Металлы по отношению к кислотам делят на активные, средней активности и неактивные в зависимости от расположения их в ряду напряжений:

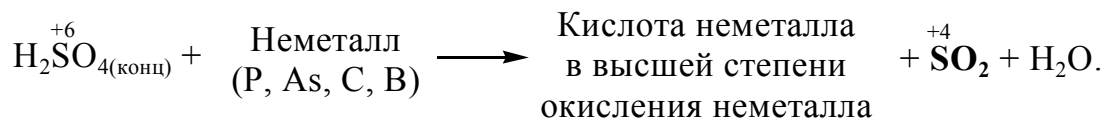


**Окислительные свойства серной кислоты.** Схемы процессов взаимодействия серной кислоты с металлами можно представить следующим образом:



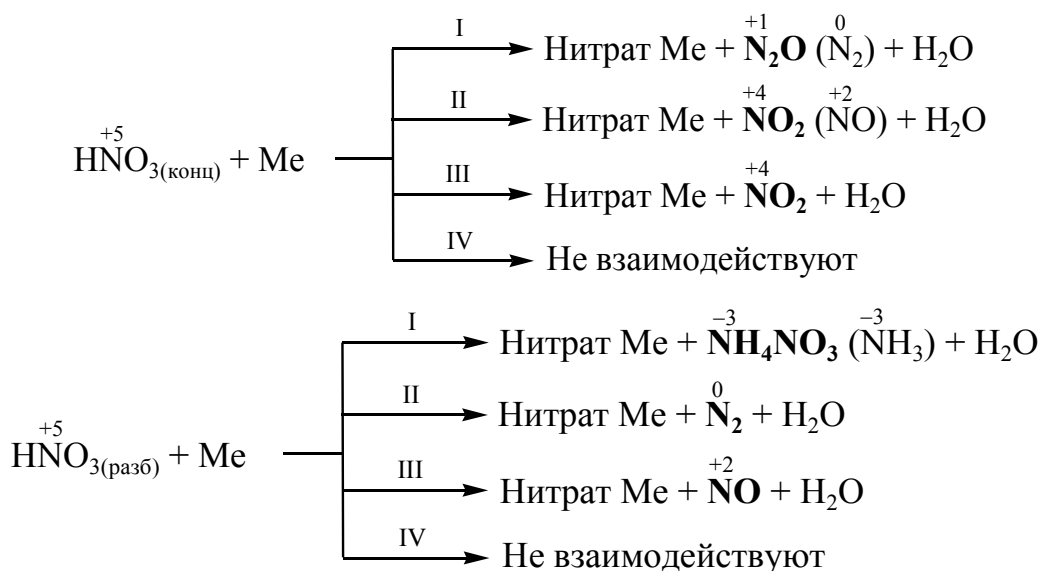
Исключением из приведенной схемы являются **Al, Cr, Fe**, которые не реагируют без нагревания с  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  ввиду пассивации.

Некоторые *неметаллы* взаимодействуют с концентрированной серной кислотой, при этом они восстанавливают ее до  $\text{SO}_2$ :



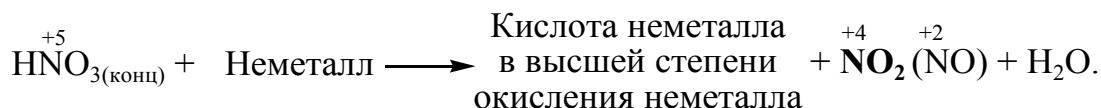
P окисляется до  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; As – до  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ; B – до  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; C – до  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ).

**Окислительные свойства азотной кислоты.** Схемы процессов взаимодействия азотной кислоты с металлами можно представить следующим образом:

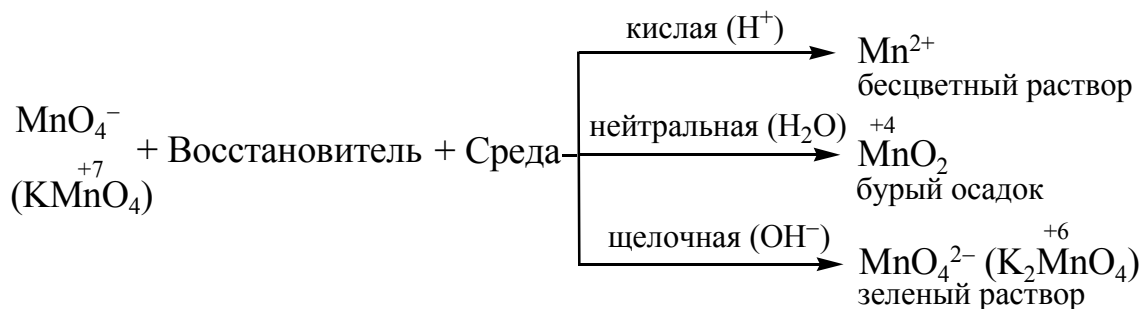


Так же, как и для концентрированной серной кислоты, **Al, Cr, Fe** не реагируют без нагревания с  $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$  ввиду пассивации.

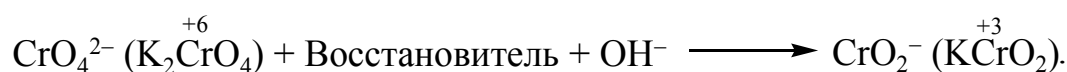
*Неметаллы* восстанавливают концентрированную азотную кислоту до  $\text{NO}_2$  или  $\text{NO}$ , при этом сами окисляются, как правило, до своей кислоты в высшей степени окисления:



**Окислительные свойства перманганата калия.** При взаимодействии  $\text{KMnO}_4$  с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от кислотности среды в соответствии со следующей схемой:



**Окислительные свойства дихромата и хромата калия.** При восстановлении  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  степень окисления хрома понижается с +6 до +3 в соответствии с представленными ниже схемами:

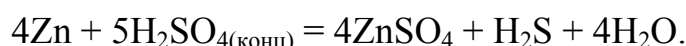


При составлении схем окислительно-восстановительных реакций вначале следует найти среди исходных веществ элемент-окислитель и элемент-восстановитель, пользуясь вышеприведенными схемами.

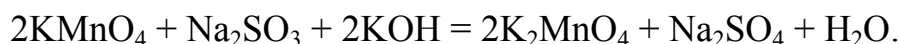
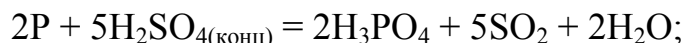
Например, при взаимодействии  $\text{Zn}$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  восстановителем будет цинк (металл), а окислителем – серная кислота. Как следует из вышепредставленной схемы, иллюстрирующей окислительные свойства серной кислоты, элементом-окислителем является сера, находящаяся в высшей степени окисления.

Далее определяем, как изменятся степени окисления выделенных элементов, учитывая, что восстановитель повышает, а окислитель понижает свою степень окисления. В рассматриваемом примере для цинка устойчивая положительная степень окисления +2. Это активный металл, поэтому сера восстанавливается до минимальной степени окисления –2.

Записываем уравнение реакции в молекулярном виде:



Ниже представлены примеры ОВР, составленных с помощью вышеприведенных схем:

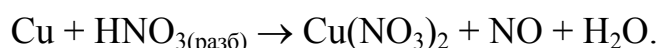


Стехиометрические соотношения в уравнениях окислительно-восстановительных реакций базируются на равенстве числа отданных и принятых электронов.

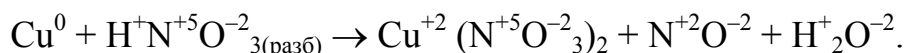
Для расстановки стехиометрических коэффициентов в рассматриваемых уравнениях ОВР применяли *метод электронного баланса*.

Метод электронного баланса универсален, поскольку позволяет на формальной основе (с использованием понятия «степень окисления») устанавливать стехиометрические соотношения в процессах окисления-восстановления в любых гомогенных и гетерогенных средах. Для этого метода необходимо знать молекулярный состав продуктов реакции.

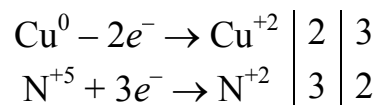
Рассмотрим метод на примере окисления меди разбавленной азотной кислотой по следующей схеме:



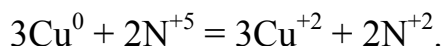
Для определения стехиометрических коэффициентов необходимо знать степень окисления каждого атома:



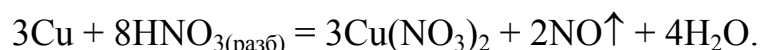
В ходе взаимодействия только медь и азот изменяют степень окисления. При этом степень окисления меди повышается (металлическая медь – восстановитель), а азота – уменьшается (азот в высшей степени окисления – окислитель). Затем составляют схемы, отражающие процесс передачи электронов:



Поскольку число отданных и принятых электронов должно быть равным, вводят дополнительные множители. Эти множители подбираются по правилу нахождения наименьшего общего кратного и представляют собой стехиометрические коэффициенты при окислителе и восстановителе. С учетом этих коэффициентов суммарное уравнение электронного баланса будет выглядеть так:



После подстановки этих коэффициентов в исходное молекулярное уравнение уравнивают число атомов, не участвующих в окислении-восстановлении. При этом следует учесть, что кислота в данной реакции расходуется не только на ОВР (две молекулы в соответствии с электронным балансом), но и на связывание образующихся катионов металла в молекулу соли, т. е. на кислотно-основное взаимодействие:



Проверка правильности расстановки коэффициентов осуществляется по подсчету числа атомов кислорода в правой и левой части уравнения.

## 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

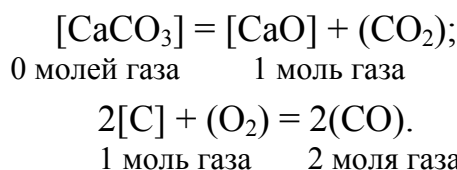
### 5.1. Энергетика химических процессов

Совокупность исходных веществ и продуктов химической реакции называется химической системой.

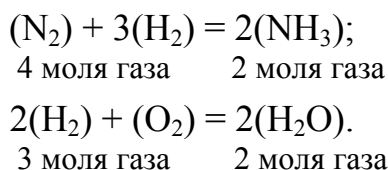
**Система** – это тело или группа тел, которые отделены от окружающей среды действительной или условной границей раздела.

Открытые системы обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией (реакции с образованием газообразных веществ в открытом сосуде). Закрытые системы обмениваются только энергией (реакции в закрытых сосудах). Изолированные системы не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

Рассмотрим физические явления, сопровождающие химические превращения. Реакции с увеличением числа молей газообразных веществ приводят к увеличению давления ( $V = \text{const}$ ) или объема ( $p = \text{const}$ ) в закрытой системе:



Уменьшение количества газообразных веществ снижает давление и объем системы:



Некоторые реакции протекают с выделением тепла, некоторые – с поглощением.

Таким образом, химические системы обмениваются с окружающей средой энергией в виде теплоты и работы (работа расширения газа).

Наука о взаимном превращении энергии и работы называется термодинамикой, в применении к химическим системам – химической термодинамикой. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

В соответствии с **законом сохранения энергии (первое начало термодинамики)** теплота  $Q$ , подведенная к закрытой системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на работу  $A$  против внешних сил, действующих на систему:

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

Теплота – количественная мера теплового движения частиц.

Внутренняя энергия – полная энергия системы, включающая энергию всех составных компонентов (молекул, электронов и т. п.). Это функция состояния, т. е. параметр, зависящий от состояния системы и не зависящий от того, каким образом система перешла в такое состояние. Абсолютное значение этой величины определить невозможно.

Работа – количественная мера направленного движения частиц в односторонне направленном силовом поле. При постоянном давлении в закрытой химической системе может совершаться работа расширения газа:

$$A = p\Delta V = pV_2 - pV_1.$$

Тепло, выделяемое или поглощаемое химической системой в ходе реакции ( $-Q$ ), также является следствием изменения ее внутренней энергии и совершения ею работы против внешних сил:

$$\begin{aligned} -Q = \Delta U + A &= U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = \\ &= H_2 - H_1 = \Delta H, \end{aligned}$$

где  $U + pV = H$  – теплосодержание системы, или энтальпия;  $\Delta H$  – изменение теплосодержания системы в ходе химической реакции.

Если теплосодержание системы увеличилось ( $\Delta H > 0$ ), значит, система отобрала тепло у окружающей среды (охладила ее). Реакция с *поглощением тепла* называется **эндотермической**.

Если теплосодержание системы уменьшилось ( $\Delta H < 0$ ), очевидно, произошло выделение тепла в окружающую среду (ее нагрев). Реакции с *выделением тепла* называются **экзотермическими**.

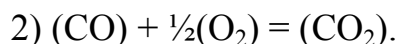
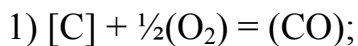
В общем случае количество выделившегося или поглощенного тепла зависит от массы веществ, взятых для проведения процесса. Для устранения влияния этого фактора введено понятие *теплового эффекта химической реакции*. Это теплота, выделившаяся или поглощенная при взаимодействии количеств веществ, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении рассматриваемой реакции.

Тепловой эффект химической реакции можно рассчитать теоретически, опираясь на основной закон термохимии – **закон Гесса**: при постоянных давлении и температуре тепловой эффект химической



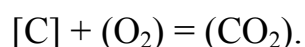
реакции зависит от природы и агрегатного состояния реагентов и продуктов реакции и не зависит от пути перехода между ними.

Например, реакция образования углекислого газа при сгорании угля может проходить в две стадии. На первой стадии образуется угарный газ CO, который далее окисляется кислородом до CO<sub>2</sub>:



Тепловой эффект первой реакции при температуре 298 К составляет –110,5 кДж, второй равен –283,0 кДж, что в сумме дает –393,5 кДж.

Такой же тепловой эффект (–393,5 кДж) наблюдается при непосредственном окислении углерода до CO<sub>2</sub>:



Для определения величин теплового эффекта химической реакции по закону Гесса выбирают стандартное состояние веществ, которые участвуют в процессе (давление 101,3 кПа, температура 298 К). В качестве стандартного состояния для простых веществ принимают устойчивое фазовое и химическое состояние, в которое склонны переходить другие формы этого вещества.

В основе расчетов лежит понятие *стандартной энтальпии образования вещества*  $\Delta H_{f,298}^\circ$  – изменение энтальпии (тепловой эффект) при образовании одного моля данного вещества из простых веществ в стандартных условиях. Единица измерения – кДж/моль. Для изобарных процессов эту величину называют также теплотой образования вещества.

Стандартные теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю.

Стандартные теплоты образования веществ приводятся в справочных таблицах. Значение стандартной теплоты образования может служить признаком устойчивости соединения при стандартных условиях. Чем меньше теплота образования (чем больше тепла выделяется при образовании вещества), тем оно устойчивей. Соединения, для которых  $\Delta H_{f,298}^\circ > 0$ , термодинамически неустойчивы.

С учетом вышеизложенного тепловой эффект любой химической реакции при стандартных условиях может быть рассчитан по *первому следствию из закона Гесса*: тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов  $\nu$ :

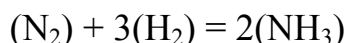
$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{\substack{\text{продукты} \\ \text{реакции}}} \nu_i \Delta H_{f,298}^{\circ}(i) - \sum_{\substack{\text{исходные} \\ \text{вещества}}} \nu_j \Delta H_{f,298}^{\circ}(j).$$

Для расчета теплового эффекта реакции следует:

- записать уравнение реакции, указать агрегатное состояние веществ;
- расставить стехиометрические коэффициенты;
- выписать из справочника значения стандартных теплот образования веществ;
- выполнить расчет по первому следствию из закона Гесса.

**Пример 1.** Рассчитать тепловой эффект реакции синтеза аммиака при стандартных условиях.

*Решение.*



$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \quad 0 \quad 0 \quad -46,2 \text{ кДж/моль}$$

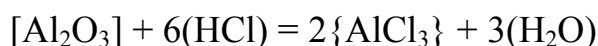
$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2 \cdot (-46,2) - (0 + 3 \cdot 0) = -92,4 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} < 0, \text{ экзотермическая реакция.}$$

*Ответ.* Тепловой эффект реакции синтеза аммиака при стандартных условиях равен  $-92,4$  кДж.

**Пример 2.** Рассчитать тепловой эффект реакции взаимодействия оксида алюминия с хлороводородом при стандартных условиях.

*Решение.*



$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \quad -1676 \quad -92 \quad -585 \quad -242 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2 \cdot (-585) + 3 \cdot (-242) - (-1676 + 6 \cdot (-92)) = 332 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} > 0, \text{ эндотермическая реакция.}$$

*Ответ.* Тепловой эффект реакции при стандартных условиях составляет  $332$  кДж.

**Термохимическое уравнение** – уравнение химической реакции с указанием агрегатного состояния веществ и теплового эффекта этой реакции, например:



Из нескольких возможных в замкнутой системе реакций с большей вероятностью протекает наиболее экзотермическая, так как именно она приводит к наибольшему снижению энергии системы.

В то же время теплосодержание – не единственная характеристика, определяющая вероятность протекания процессов, поскольку известно много самопроизвольно протекающих эндотермических процессов, в которых энтальпия системы увеличивается.

Вторая количественная характеристика системы связана со степенью ее упорядочения, и для количественной характеристики степени неупорядоченности вводится понятие *энтропии*  $S$  системы.

В соответствии со *вторым началом термодинамики* в изолированных системах самопроизвольно протекают только процессы, увеличивающие энтропию системы ( $\Delta S > 0$ ).

Согласно *третьему началу термодинамики*, энтропия идеального кристалла при  $T = 0$  К равна нулю (неподвижные частицы, занимающие строго определенное положение в узлах кристаллической решетки, т. е. абсолютно упорядоченная система). Энтропия любой другой системы всегда больше нуля, так как частицы участвуют в тепловом движении, причем наибольшей степенью неупорядоченности характеризуются газы, а наименьшей – твердые тела:

$$S_{\text{полн}} = S_{\text{поступ. дв}} + S_{\text{колеб. дв}} + \underbrace{S_{\text{вращ. дв}}}_{\text{[тв. тело]}}$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{(газ)}}$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{[жидкость]}}$$

$$(S) > \{S\} > [S].$$

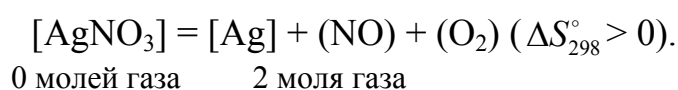
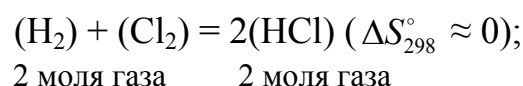
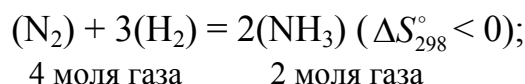
Численные значения энтропий известны. Энтропии веществ в стандартных условиях называются *абсолютными стандартными энтропиями*  $S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К), и приводятся в справочниках.

Изменение энтропий веществ в химической реакции называется изменением энтропии химической реакции  $\Delta S_{298}^{\circ}$ , Дж/К (для стандартных условий).

Эта величина для любой химической реакции рассчитывается по формуле, аналогичной первому следствию из закона Гесса для теплового эффекта химической реакции: изменение энтропии химической реакции при стандартных условиях  $\Delta S_{298}^{\circ}$  равно сумме абсолютных стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом суммы абсолютных стандартных энтропий исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов  $\nu$ :

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_{\substack{\text{продукты} \\ \text{реакции}}} \nu_i S_{298}^{\circ}(i) - \sum_{\substack{\text{исходные} \\ \text{вещества}}} \nu_j S_{298}^{\circ}(j).$$

Изменение энтропии можно оценить, не производя расчеты. Для этого следует проанализировать изменение состояния веществ в ходе процесса. Увеличение числа молей газообразных веществ, образование жидкости или газа взамен твердого компонента – свидетельство увеличения энтропии системы:



**Оценка термодинамической вероятности самопроизвольного протекания реакции.** На основании вышеизложенного можно сделать следующий вывод: в химических процессах одновременно действуют две тенденции:

1) изменение энтальпии (теплосодержания) системы (чем меньше  $\Delta H$ , тем вероятнее процесс);

2) изменение энтропии (чем больше  $\Delta S$ , тем вероятнее процесс).

Судить о вероятности протекания той или иной реакции можно только по изменению функции состояния, которая учитывала бы одновременно и энтальпийный, и энтропийный факторы. Такой функцией состояния при постоянном давлении является энергия Гиббса:

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

При постоянных давлении и температуре в любой закрытой системе самопроизвольно может протекать только такой процесс, который приводит к уменьшению энергии Гиббса ( $\Delta G_T^{\circ} < 0$ ).

При  $\Delta G_T^{\circ} = 0$  система находится в состоянии равновесия.

Если  $\Delta G_T^{\circ} > 0$ , то протекание данной реакции термодинамически невозможно.

Для оценочных расчетов  $\Delta G_T^{\circ}$  для любой температуры процесса можно пренебречь температурными зависимостями  $\Delta H$  и  $\Delta S$  и пользоваться их стандартными значениями  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta S_{298}^{\circ}$ .

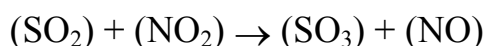
В справочниках приводится стандартная энергия Гиббса образования вещества  $\Delta G_{f,298}^{\circ}$  – изменение энергии Гиббса при реакции образования одного моля данного вещества из простых веществ в стандартных условиях.

Для расчета  $\Delta G_T^\circ$  и последующей оценки термодинамической вероятности процесса следует:

- записать реакцию с указанием агрегатного состояния веществ, расставить стехиометрические коэффициенты;
- выписать из справочника значения стандартных теплот образования  $\Delta H_{f,298}^\circ$  и абсолютных стандартных энтропий  $S_{298}^\circ$  веществ;
- вычислить  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$ ;
- рассчитать  $\Delta G_T^\circ$ , размерность температуры реакции – К.

**Пример 3.** Возможно ли самопроизвольное протекание реакции при стандартных условиях ( $T = 298$  К)?

*Решение.*



$$\Delta H_{f,298}^\circ \quad -297 \quad 34 \quad -395 \quad 90 \text{ кДж/моль}$$

$$S_{298}^\circ \quad 248 \quad 240 \quad 256 \quad 210 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 90 + (-395) - (-297 + 34) = -42 \text{ кДж} = -42\,000 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 210 + 256 - (248 + 240) = -22 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = -42\,000 - 298 \cdot (-22) = -35\,444 \text{ Дж} = -35 \text{ кДж}, \Delta G_{298}^\circ < 0.$$

*Ответ.* При стандартных условиях возможно самопроизвольное протекание данной реакции.

Термодинамическая вероятность самопроизвольного процесса может меняться при изменении температуры (рис. 21).

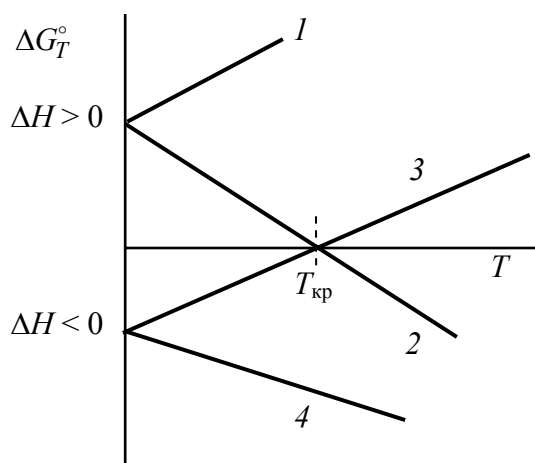


Рис. 21. Возможный ход зависимости  $\Delta G_T^\circ = f(T)$

1.  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S < 0$ :  $\Delta G_T^\circ$  всегда больше нуля, процесс невозможен ни при какой температуре;

2.  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S > 0$ :  $\Delta G_T^\circ < 0$  при  $T > T_{\text{кр}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ ; процесс возможен при высоких температурах;

3.  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S < 0$ :  $\Delta G_T^\circ < 0$  при  $T < T_{\text{кр}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ ; процесс возможен при низких температурах;

4.  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S > 0$ :  $\Delta G_T^\circ$  всегда меньше нуля, процесс может протекать самопроизвольно при любой температуре.

## 5.2. Основы кинетики химических процессов

Термодинамическая вероятность осуществления процесса – необходимое, но не достаточное условие его практической реализации. Для практического применения важна скорость реакции и ее изменение с изменением условий проведения этого процесса.

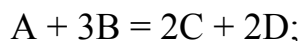
Скорость гомогенной реакции – изменение количества реагирующего вещества в единице объема в единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_{\text{к}} - C_{\text{н}}}{t_{\text{к}} - t_{\text{н}}},$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей вещества, моль;  $V$  – объем реакционной смеси, л;  $\Delta t$  – время реакции, с;  $\Delta C$  – изменение концентрации, моль/л.

Принято, что скорость реакции всегда положительна, поэтому в случае, когда  $\Delta C$  – изменение концентрации исходного вещества (оно расходуется,  $C_{\text{к}} < C_{\text{н}}$  и  $\Delta C < 0$ ), перед дробью необходим знак «-», для продуктов реакции – знак «+».

Влияние **концентрации реагирующих веществ на скорость реакции выражается законом действующих масс**: скорость реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам:



$$v = k C_A C_B^3,$$

здесь  $k$  – константа скорости реакции, численно равная скорости реакции при единичных концентрациях веществ (1 моль/л). Чем выше

концентрации исходных веществ, тем больше скорость реакции. Концентрации продуктов реакции не влияют на ее скорость.

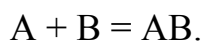
Величина константы скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия (или отсутствия) катализаторов или ингибиторов. Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $k_0$  – частотный фактор, показывающий вероятность благоприятного столкновения частиц;  $E_a$  – энергия активации химической реакции, или минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией частиц (в расчете на 1 моль), обладая которым частицы при столкновении образуют переходный (активированный) комплекс, перегруппировка которого дает продукты реакции.

Если  $E_a < 50$  кДж, реакция идет быстро при стандартных условиях. Если  $E_a > 100$  кДж, даже термодинамически вероятный ( $\Delta G < 0$ ) процесс идти не будет по причине кинетических затруднений. Величина энергии активации определяется реакционной способностью (природой) веществ и может меняться при введении в реакционную смесь катализаторов (ингибиторов) реакции.

Рассмотрим механизм действия катализатора на примере условной реакции соединения:



В ходе реакции при сближении частиц А и В образуется переходный комплекс – группировка исходных частиц, находящихся в процессе перераспределения связей ( $A \cdots B$ ). В отсутствие катализаторов энергия комплекса  $E_a$  велика (кривая 1 на рис. 22). Вещество – катализатор К изменяет строение переходного комплекса ( $A \cdots K \cdots B$ ), при этом его энергия понижается (кривая 2 на рис. 22). После распада переходного комплекса образуется продукт реакции АВ, а катализатор высвобождается в неизменном виде К.

В синтезе аммиака используют платину в качестве катализатора; катализатором разложения бертолетовой соли с образованием кислорода и хлорида калия является оксид марганца (IV).

Ингибиторы процессов образуют переходные комплексы с большей энергией, что уменьшает скорость реакции. Ингибиторы применяются, например, при кислотной очистке металлических поверхностей от оксидных пленок. Они снижают скорость нежелательной

реакции – взаимодействия (травления) металла с кислотой, не препятствуя растворению оксидов.

Таким образом, катализаторы и ингибиторы – вещества, которые не расходуются в ходе химической реакции, но влияют на ее скорость: катализаторы ускоряют реакцию, ингибиторы, напротив, замедляют ее.

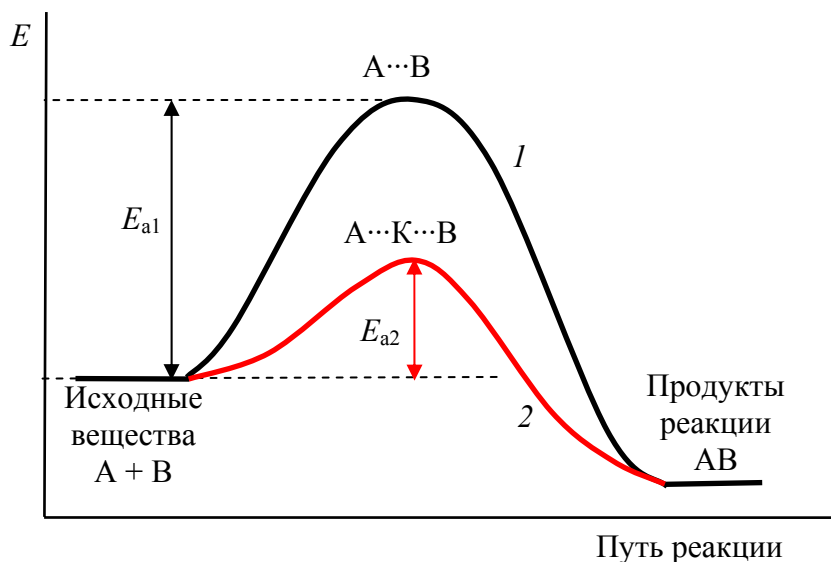


Рис. 22. Влияние катализатора К на энергию активации реакции  $A + B = AB$

Повышение температуры в соответствии с уравнением Аррениуса увеличивает скорость реакции. Для твердофазных реакций скорость реакций возрастает с повышением степени дисперсности веществ или увеличением площади поверхности контакта между веществами. Фотохимические (радикальные) реакции чувствительны к интенсивности поглощаемого (имеющего определенную длину волны) излучения.

Таким образом, чтобы увеличить скорость процесса, нужно повысить концентрацию исходных веществ и температуру, а также подобрать эффективный катализатор.

Существует обширная группа реакций, протекающих более сложно. Здесь образование продуктов реакции представляет собой результат цепи последовательных актов взаимодействий. Такие реакции называют цепными. Цепные реакции протекают с участием активных центров – атомов, ионов или радикалов, обладающих неспаренными электронами и проявляющими вследствие этого большую активность. Активные центры появляются на первой стадии протекания процесса – при зарождении цепей – под действием света (фотоиницируемые реакции), повышенных температур (термоиницируемые реакции),

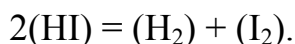


при воздействии специальных веществ – инициаторов, легко распадающихся с образованием свободных радикалов. Энергия активации отдельных стадий цепных реакций обычно в десятки раз меньше, чем энергия активации межмолекулярных реакций, что способствует протеканию цепных реакций с большой скоростью.

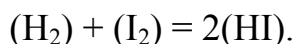
### 5.3. Химическое равновесие

Все химические реакции можно условно разделить на две группы: необратимые и обратимые.

Большинство химических реакций *обратимы*. Это такие реакции, продукты которых могут реагировать друг с другом с образованием исходных веществ в тех же условиях, в которых они получены. Например, иодоводород HI нагрели в закрытом сосуде до 500°C. При этом 24% его количества распадется на молекулы иода и водорода:



Если в таком же сосуде смешать равные объемы водорода и иода и нагреть до 500°C, то 76% этой смеси превратится в HI:



Обратимые реакции записываются как  $(\text{H}_2) + (\text{I}_2) \rightleftharpoons 2(\text{HI})$ . Двусторонняя стрелка подчеркивает возможность протекания реакции как в прямом, так и в обратном направлении.

Рассмотрим поведение смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ .

В начальный момент времени скорость прямой реакции максимальна:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2},$$

а скорость обратной реакции равна нулю, так как концентрация продукта реакции HI в начальный момент времени равна нулю:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_{\text{HI}}^2.$$

В ходе реакции с уменьшением концентраций исходных веществ скорость прямой реакции снижается, а обратной – увеличивается (рис. 23). В какой-то момент времени  $t_p$  скорости прямой и обратной реакций уравниваются:

$$\bar{v} = \bar{v}.$$

Устанавливается состояние динамического *химического равновесия*, в котором концентрации веществ не меняются, несмотря на то, что

реакции в системе идут. Концентрации веществ в химической системе, находящейся в состоянии химического равновесия, называются **равновесными концентрациями**.

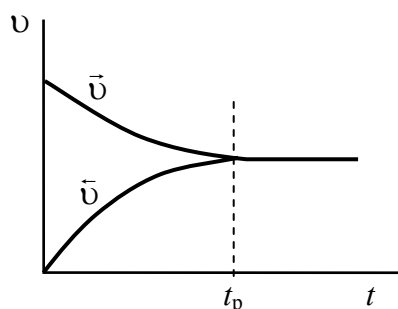


Рис. 23. Изменение скорости прямой и обратной реакций обратимого процесса

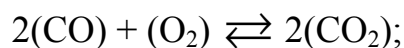
Для рассмотренной выше системы  $2(\text{HI}) \rightleftharpoons (\text{H}_2) + (\text{I}_2)$  в состоянии равновесия

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \bar{v}; \\ \bar{k} \cdot C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2} &= \bar{k} \cdot C_{\text{HI}}^2. \end{aligned}$$

Отсюда можно выразить отношение констант скоростей прямой и обратной реакций через равновесные концентрации реагирующих веществ. Это отношение называется концентрационной константой химического равновесия:

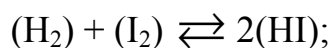
$$K_C = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}.$$

В общем случае константа химического равновесия равна отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, и концентрации возведены в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам веществ в уравнении реакции, например:



$$K_C = \frac{C_{\text{CO}_2}^2}{C_{\text{CO}}^2 C_{\text{O}_2}}.$$

В случае газообразных веществ константа химического равновесия может быть выражена через парциальные давления  $p$ , атм, компонентов реакционной смеси:



$$K_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} p_{I_2}}.$$

Для гетерогенных реакций в выражение константы равновесия не включаются концентрации твердых веществ:



$$K_p = p_{CO_2}.$$

Соотношение равновесных концентраций в любой химической системе зависит от природы реагирующих веществ и температуры реакции в соответствии со следующим уравнением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p,$$

где  $\Delta G^\circ$  – изменение энергии Гиббса;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура реакции;  $K_p$  – константа химического равновесия.

При  $\Delta G^\circ < 0$   $K \gg 1$ . В равновесном состоянии в системе будут присутствовать только продукты реакции.

При  $\Delta G^\circ > 0$   $K \ll 1$ . Равновесная система – исходные вещества, реакция не протекает.

При  $\Delta G^\circ = 0$   $K = 1$ . Система изначально находится в состоянии химического равновесия, ни прямой, ни обратный процесс не идут, и состав системы не изменяется.

Константы равновесия важнейших обратимых процессов (диссоциация на ионы в водных растворах, растворение, реакции промышленного синтеза соединений) для различных температур относятся к справочным данным.

**Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.** Состав системы, пришедшей в равновесное состояние, не меняется. Если изменить условия существования такой системы (нагрев, изменение внешнего давления, удаление или добавление компонентов), то система перейдет в новое равновесное состояние, с другим равновесным составом. Направление изменения состава (больше продуктов реакции или увеличение содержания исходных веществ) определяется по принципу Ле Шателье: если на равновесную систему оказать внешнее воздействие, то система перейдет в новое равновесное состояние, в котором увеличится количество продуктов той реакции, которая уменьшает внешнее воздействие. Говорят «равновесие сместится

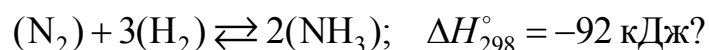
в сторону прямой (обратной) реакции» или «равновесие сместится вправо (влево)».

Внешнее воздействие на систему и на положение химического равновесия оказывают следующие факторы:

- *давление*  $P$  (при  $T = \text{const}$ ): повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа;
- *температура*  $T$  (при  $P = \text{const}$ ): увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции;
- *концентрация*  $C$ : возрастание концентрации одного из реагирующих веществ смещает равновесие в сторону реакции, по которой это вещество расходуется.

Знание принципа Ле Шателье позволяет подобрать условия промышленного синтеза так, чтобы степень превращения исходных веществ в промышленные продукты была максимальной.

**Пример.** Какими изменениями температуры, давления и концентрации  $\text{H}_2$  можно повысить выход продуктов в системе:



*Решение.* Чтобы увеличить выход продуктов, нужно так изменить температуру, давление и концентрацию  $\text{H}_2$ , чтобы химическое равновесие сместилось в сторону прямой реакции, т. е. вправо.

Согласно принципу Ле Шателье, повышение *температуры* смещает равновесие в сторону эндотермической реакции. Поскольку прямая реакция экзотермическая ( $\Delta H < 0$ ), то обратная реакция – эндотермическая, и увеличение температуры сместит равновесие влево. Следовательно, для смещения равновесия вправо *температуру* нужно *уменьшить*.

Повышение *давления* смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа. В левой части уравнения реакции 4 молекулы газа, в правой – две, значит, прямая реакция идет с уменьшением числа молекул газа, и для смещения равновесия вправо *давление* нужно *увеличить*.

Повышение *концентрации* реагирующих веществ смещает равновесие в сторону реакции, по которой это вещество расходуется.  $\text{H}_2$  – исходное вещество и расходуется при протекании прямой реакции, следовательно, для смещения равновесия вправо *концентрацию*  $\text{H}_2$  нужно *увеличить*.

*Ответ.*  $T \downarrow$  (уменьшить),  $P \uparrow$  (увеличить),  $C(\text{H}_2) \uparrow$  (увеличить).

## 6. РАСТВОРЫ. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 6.1. Основные характеристики растворов

*Раствор* – гомогенная (однородная) система, которая состоит из двух и более компонентов и состав которой можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности. Растворитель – тот компонент, фазовое состояние которого сохраняется при приготовлении раствора. Двухфазные системы (суспензии, эмульсии, аэрозоли) растворами не являются.

По виду растворителя различают газовые растворы (смеси газов, например воздух), жидкие растворы, твердые растворы (сплавы).

Во всех случаях растворенное вещество диспергировано в растворителе до размеров молекул или ионов (частицы размером  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  см).

При образовании жидких растворов происходит разрыв связей между частицами вещества в исходной фазе и образование новых связей между ними и молекулами растворителя. По мере повышения концентрации вещества в растворе возрастает скорость обратного процесса, например, кристаллизации. Состояние динамического равновесия, когда скорости уравниваются, называется состоянием насыщения раствора.

Концентрация насыщенного раствора служит мерой растворимости вещества. Для водных растворов принято следующее: если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество называют хорошо растворимым (обозначение (Р) в таблице растворимости); если растворяется менее 1 г вещества – малорастворимым (М) и, наконец, практически нерастворимым (Н), если в состоянии насыщения в раствор переходит менее 0,01 г вещества.

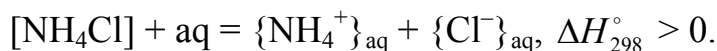
По концентрации растворы могут быть:

– ненасыщенные: не достигнуто предельное содержание вещества (растворимость);

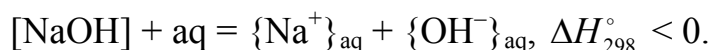
– насыщенные: концентрация вещества равна его растворимости, установлено равновесие между твердой фазой вещества и его раствором;

– пересыщенные: содержание растворенного вещества в растворителе выше, чем может быть в данных условиях. Это неустойчивое состояние, при нарушении которого происходит быстрое образование осадка и снижение концентрации растворенного вещества до его растворимости.

Растворение большинства твердых тел сопровождается поглощением теплоты (эндотермический процесс) при возрастании энтропии системы. Это объясняется затратой значительного количества энергии на разрушение кристаллической решетки твердого тела, что обычно не полностью компенсируется энергией, выделяющейся при образовании гидратированных частиц вещества. Растворимость таких веществ повышается с ростом температуры в соответствии с принципом Ле Шателье:



Если энергия гидратации достаточно велика, чтобы образование раствора сопровождалось выделением энергии (экзотермический процесс), то растворимость будет снижаться с ростом температуры:



Количественно содержание вещества в растворе так же, как и растворимость, может быть выражено в разных единицах.

1. Молярная концентрация растворенного вещества  $C(X)$ , моль/л, – величина, равная отношению химического количества растворенного вещества  $n(X)$ , моль, к объему раствора  $V_{\text{р-ра}}$ , л:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}}}.$$

Молярная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в одном литре раствора.

Этот вид концентрации имеет сокращенное обозначение: М, молярность. Например: 1 М – 1 моль/л, или одномолярный раствор; 0,1 М – 0,1 моль/л, или децимолярный раствор; 0,03 М – 0,03 моль/л, или трисантимольный раствор.

2. Массовая доля растворенного вещества  $\omega(X)$  – величина, равная отношению массы растворенного вещества  $m(X)$  к общей массе раствора  $m_{\text{р-ра}}$ :

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}}.$$

Массовая доля выражается в долях или процентах. Эта величина показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в ста граммах раствора. Например, 10% NaOH: в 100 г раствора содержится 10 г NaOH.

Масса раствора может быть представлена как сумма масс растворенного вещества  $m(X)$  и растворителя  $m(\text{H}_2\text{O})$  или как произведение объема раствора  $V_{\text{р-ра}}$  на его плотность  $\rho_{\text{р-ра}}$ , тогда

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(X) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ра}} \rho_{\text{р-ра}}}.$$

Для решения задач плотности растворов с невысокой концентрацией (до 5%) можно принимать равными плотности воды ( $\sim 1 \text{ г/см}^3$ , или  $1000 \text{ г/дм}^3$ ).

**Пример 1.** Вычислить молярную концентрацию 10%-ного раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$ ).

*Решение.* Молярная концентрация – отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора:

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{n(\text{CuSO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)V}.$$

Рассчитаем массу сульфата меди в определенном объеме раствора. Удобно выбрать объем, равный  $1 \text{ дм}^3$ . Масса  $1 \text{ дм}^3$  ( $1000 \text{ см}^3$ ) 10%-ного раствора  $\text{CuSO}_4$  равна

$$m_{\text{р-ра}} = \rho V = 1,1 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 = 1100 \text{ г}.$$

Определим массу  $\text{CuSO}_4$ , содержащуюся в  $1100 \text{ г}$  10%-ного раствора:

$$m(\text{CuSO}_4) = \omega(\text{CuSO}_4) m_{\text{р-ра}} = 0,1 \cdot 1100 = 110 \text{ г}.$$

Зная массу  $\text{CuSO}_4$ , содержащуюся в  $1 \text{ дм}^3$  10%-ного раствора, а также молярную массу соли ( $M(\text{CuSO}_4) = 159,6 \text{ г/моль}$ ), вычислим молярную концентрацию раствора:

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)V} = \frac{110}{159,6 \cdot 1} = 0,689 \text{ моль/л}.$$

*Ответ.*  $0,689 \text{ моль/л}$ .

**Пример 2.** Какой объем раствора фосфорной кислоты с  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$  ( $\rho_{\text{р-ра}} = 1,74 \text{ г/см}^3$ ) требуется для приготовления  $0,5 \text{ л}$   $3 \text{ М}$  раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ?

*Решение.* Рассчитаем массу  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в  $0,5 \text{ л}$  раствора:

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)V_{\text{р-ра}}};$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = C(\text{H}_3\text{PO}_4)M(\text{H}_3\text{PO}_4)V_{\text{р-ра}} = 3 \cdot 98 \cdot 0,5 = 147 \text{ г},$$

где  $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$ .

Определим, какая масса раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$  содержит 147 г фосфорной кислоты:

$$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m_{\text{р-ра}}};$$
$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{147}{0,85} = 172,9 \text{ г.}$$

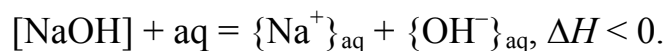
Зная плотность раствора, находим его объем:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{172,9}{1,74} = 99,4 \text{ см}^3.$$

Ответ. 99,4 см<sup>3</sup>.

## 6.2. Равновесие в растворах слабых электролитов

**Электролит** как физическое понятие – проводник электричества, в котором носителями тока являются ионы (катионы и анионы). С химической точки зрения **электролит** – вещество, распадающееся на ионы при растворении или расплавлении и проводящее в таком состоянии ток. Это вещества с ионным или ковалентным полярным типом связи между структурными единицами вещества: соли, кислоты, основания:



Процесс распада на ионы называется электролитической диссоциацией.

В растворе диссоциация сопровождается обратным процессом – ассоциацией ионов с образованием растворенных недиссоциированных молекул вещества. Для количественной оценки глубины протекания процесса диссоциации применяется степень диссоциации  $\alpha$  – отношение числа продиссоциировавших молекул к общему числу молекул, перешедших в раствор:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}} = \frac{\Delta C}{C_0},$$

где  $\Delta C$  – изменение концентрации электролита в ходе диссоциации, моль/л;  $C_0$  – исходная концентрация электролита, моль/л.

Степень диссоциации выражается в долях или в процентах.



В соответствии с уравнением процесса диссоциации



изменение молярной концентрации электролита можно выразить через концентрации образовавшихся ионов:

$$\Delta C = \frac{C(A^{m+})}{n} = \frac{C(B^{n-})}{m}.$$

Тогда степень диссоциации, выраженная через концентрации ионов, образовавшихся в ходе диссоциации, составит:

$$\alpha = \frac{C(A^{m+})}{nC_0} = \frac{C(B^{n-})}{mC_0}.$$

Таким образом, концентрацию любого иона, образовавшегося в результате процесса диссоциации, можно рассчитать по формуле

$$C_i = \alpha \nu_i C_0,$$

где  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент иона в уравнении диссоциации.

Степень диссоциации зависит от природы вещества и растворителя, концентрации раствора, температуры. Если в растворе присутствует несколько растворенных веществ одновременно, степень диссоциации будет зависеть и от ионного состава электролита.

По величине степени диссоциации электролиты можно разделить на сильные ( $\alpha \cong 100\%$ ) и слабые ( $\alpha < 3\%$ ).

К сильным электролитам (в водных растворах) относятся:

– все соли (средние, кислые, комплексные и др.) независимо от их растворимости;

– некоторые основания: гидроксиды десятищелочных и щелочно-земельных металлов (*s*-элементы ПСХЭ без Be и Mg);

– некоторые кислоты: HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т. п.\*).

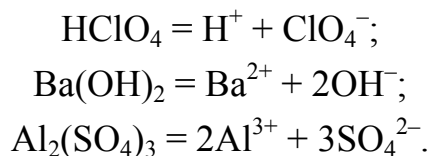
Все остальные электролиты (кислоты, основания) – слабые.

С позиции теории электролитической диссоциации основания – это электролиты, диссоциирующие в водных растворах с отщеплением анионов одного вида – анионов гидроксила (OH<sup>-</sup>); кислоты – с отщеплением катионов одного вида – катионов водорода (H<sup>+</sup>).

---

\* Среди кислородсодержащих кислот к сильным относят те кислоты, у которых разность между числом атомов кислорода и числом атомов водорода в молекуле больше либо равна двум ( $N_O - N_H \geq 2$ ), например HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.

Сильные электролиты диссоциируют практически необратимо и полностью распадаются на ионы:

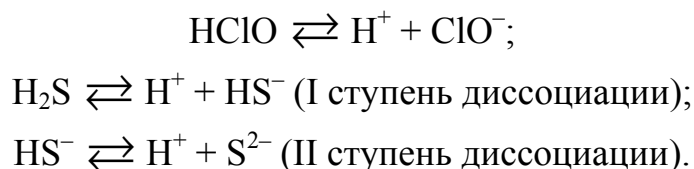


В расчетах степень диссоциации сильных электролитов принимают равной единице и концентрацию иона, образовавшегося в результате процесса диссоциации, рассчитывают по формуле

$$C_i = \nu_i C_0,$$

где  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент иона в уравнении диссоциации;  $C_0$  – исходная концентрация электролита, моль/л.

Слабые электролиты диссоциируют обратимо и ступенчато:

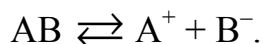


Стехиометрический коэффициент  $\nu_i$  для ионов на любой ступени диссоциации слабого электролита равен единице, и концентрацию иона рассчитывают по формуле

$$C_i = \alpha C_0,$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации.

Применим закон действующих масс к обратимому процессу диссоциации:



Константа равновесия этого процесса называется **константой диссоциации слабого электролита**:

$$K_d = \frac{C(\text{A}^+)C(\text{B}^-)}{C_0 - \Delta C} = \frac{\alpha C_0 \alpha C_0}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}.$$

Это выражение, связывающее степень диссоциации и концентрацию электролита, называют **законом разведения Оствальда**.

Константа диссоциации – характеристическая величина каждого электролита. Экспериментально определенные величины  $K_d$  слабых электролитов приводятся в справочниках и позволяют рассчитать степень диссоциации и концентрацию ионов в растворах слабых электролитов. Например, при  $\alpha \ll 1$  знаменатель вышеприведенного

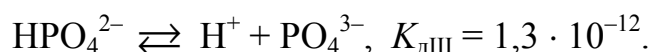
выражения можно приравнять к единице, что упрощает дальнейшие расчеты:

$$K_d = \alpha^2 C_0; \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_0}}.$$

Соответственно, для расчета концентраций ионов в индивидуальном растворе слабого электролита применима следующая формула:

$$C_i = \alpha C_0 = \sqrt{\frac{K_d}{C_0}} C_0 = \sqrt{K_d C_0}.$$

Для электролитов, диссоциирующих ступенчато, установлено, что константа диссоциации каждой последующей ступени на несколько порядков меньше предыдущей:



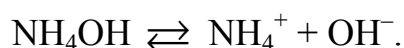
Следовательно, в отсутствие факторов, влияющих на равновесие диссоциации, диссоциация слабого электролита фактически протекает *только по I ступени*:



Как указывалось выше, степень диссоциации электролитов зависит от температуры. В общем случае зависимость носит сложный характер, однако для большинства электролитов существует температурный интервал, в котором выполняется принцип Ле Шателье: с повышением температуры степень диссоциации для эндотермических процессов возрастает.

Следует также отметить, что степень диссоциации слабого электролита уменьшается при введении в его раствор одноименных ионов, согласно принципу Ле Шателье.

Например, в растворе слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$  устанавливается равновесие диссоциации:



Добавление к такому раствору сильного электролита  $\text{NaOH}$  (содержащего одноименные ионы  $\text{OH}^-$ ) равносильно значительному повышению концентрации продуктов реакции. В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие сдвигается в сторону исходных веществ,

т. е. повышается концентрация недиссоциированных молекул вещества, или, другими словами, снижается его степень диссоциации.

**Водородный показатель кислотности среды.** Чистая вода – очень слабый электролит, обратимо диссоциирующий на ионы водорода и гидроксид-ионы:



Константа равновесия этого процесса:

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{H}^+)C(\text{OH}^-)}{C(\text{H}_2\text{O})} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (в станд. усл.)}.$$

В разбавленных растворах концентрация воды – практически постоянная величина, составляющая

$$C(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})V} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 55,56 \text{ моль/л}.$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала ( $\alpha \rightarrow 0$ ), то равновесная концентрация воды равна ее исходной концентрации. Тогда

$$C(\text{H}^+)C(\text{OH}^-) = K_d(\text{H}_2\text{O})C(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Эта постоянная величина называется ионным произведением воды:

$$K_w = C(\text{H}^+)C(\text{OH}^-) = 10^{-14}.$$

В чистой воде (нейтральная среда) в соответствии с уравнением диссоциации воды:

$$\begin{aligned} C(\text{H}^+) &= C(\text{OH}^-); \\ K_w &= C^2(\text{H}^+) = 10^{-14}; \quad C(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ моль/л} = C(\text{OH}^-). \end{aligned}$$

В присутствии соединений, повышающих концентрацию ионов водорода:

$$C(\text{H}^+) > 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad C(\text{OH}^-) < 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

В присутствии соединений, увеличивающих концентрацию гидроксид-ионов:

$$C(\text{H}^+) < 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad C(\text{OH}^-) > 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Для характеристики кислотности среды ввели водородный показатель pH:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+).$$

Существует также гидроксильный показатель pOH:

$$\text{pOH} = -\lg C(\text{OH}^-); \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

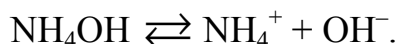
Для нейтральных сред  $C(\text{H}^+) = 10^{-7}$  моль/л,  $\text{pH} = 7$ .

Для кислых сред  $C(\text{H}^+) > 10^{-7}$  моль/л,  $\text{pH} < 7$ .

Для щелочных сред  $C(\text{H}^+) < 10^{-7}$  моль/л,  $\text{pH} > 7$ .

**Пример 1.** Рассчитать  $\text{pH}$  0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

*Решение.* Запишем уравнение диссоциации данного электролита. Поскольку  $\text{NH}_4\text{OH}$  – основание, катион которого не принадлежит группе щелочных и щелочноземельных металлов, дающих сильные основания, то это слабый электролит, диссоциирующий обратимо:



Так как в ходе диссоциации образовались ионы  $\text{OH}^-$ , для расчета  $\text{pH}$  воспользуемся формулой

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C(\text{OH}^-).$$

Концентрация ионов в растворе слабого электролита определяется по следующим формулам:

$$C(\text{OH}^-) = \alpha C_0(\text{NH}_4\text{OH}) = \sqrt{K_d(\text{NH}_4\text{OH})C_0(\text{NH}_4\text{OH})};$$

$$K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (табличная величина);}$$

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg(1,35 \cdot 10^{-3}) = 14 - 3 + 0,13 = 11,13.$$

*Ответ.*  $\text{pH} = 11,13$ .

**Пример 2.** Вычислить  $\text{pH}$  0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Решение.* Запишем уравнение диссоциации данного электролита. Так как  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильная кислота, ее молекулы диссоциируют необратимо, степень диссоциации  $\alpha \cong 1$ :



Поскольку в ходе диссоциации образовались ионы  $\text{H}^+$ , для расчета  $\text{pH}$  воспользуемся формулой

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+).$$

Концентрация ионов в растворе сильного электролита находится по следующим формулам:

$$C(\text{H}^+) = \nu(\text{H}^+)C_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg(0,2) = -(-0,7) = 0,7.$$

*Ответ.*  $\text{pH} = 0,7$ .

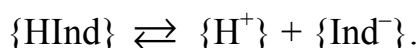
Методы экспериментального определения кислотности среды:

1) физические: рН-метрия, где специальные чувствительные датчики рН преобразуют кислотность в напряжение, пригодное для измерения вольтметром;

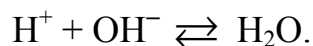
2) химические: например, при помощи индикаторов, меняющих окраску в зависимости от рН раствора.

Индикаторы – слабые органические электролиты. Рассмотрим принцип их действия на примере фенолфталеина.

Фенолфталеин – слабая органическая кислота, анион которой окрашивает водный раствор в ярко-розовый цвет, а недиссоциированная форма бесцветна:



В нейтральном растворе равновесие смещено влево, свободных анионов практически нет, т. е. раствор не окрашен. При добавлении щелочи происходит связывание ионов водорода  $\text{H}^+$  гидроксид-ионами:



В результате концентрация ионов водорода – продукта обратимой диссоциации молекул индикатора – уменьшается, и в соответствии с принципом Ле Шателье ее равновесие смещается в сторону образования анионов  $\{\text{Ind}^-\}$ , окрашивающих раствор в розовый цвет.

### 6.3. Гидролиз солей

Все соли – сильные электролиты. При их растворении в воде происходит полная диссоциация с образованием катионов оснований и анионов – кислотных остатков.

Процесс диссоциации не сопровождается появлением в растворе ионов водорода или гидроксид-ионов, однако хорошо известно, что рН растворов большинства солей не равен семи. Причина – гидролиз солей.

Гидролиз соли – процесс обратимого обменного взаимодействия соли с водой, в результате которого образуются малодиссоциирующие соединения (молекулы или ионы) и высвобождаются ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , изменяющие характер среды.

Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входит хотя бы один ион слабого электролита (кислоты или основания).

Катион слабого основания (например, в соли  $\text{FeCl}_2$ ) при растворении соли взаимодействует с водой, присоединяя  $\text{OH}^-$ -группу, причем

образуется более устойчивая форма – гидроксокатион, или молекула слабого основания. Освободившиеся ионы  $H^+$  создают кислую среду в растворе ( $pH < 7$ ):



Анион слабой кислоты при растворении соли взаимодействует с водой, присоединяя ион  $H^+$ , причем образуется более устойчивая форма – молекула слабой кислоты, или анион кислой соли. Освободившиеся ионы  $OH^-$  создают щелочную среду в растворе ( $pH > 7$ ). Например, для соли  $KNO_2$ :



Соли сильной кислоты и сильного основания ( $NaCl$ ,  $Ba(ClO_4)_2$ ) гидролизу не подвергаются, реакция среды растворов таких солей – нейтральная ( $pH = 7$ ).

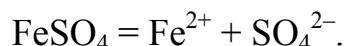
Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием ( $NH_4NO_2$ ,  $(CH_3COO)_2Pb$ ), гидролизуются и по катиону, и по аниону. В результате образуются слабая кислота и основание. Если кислота – более сильный электролит, чем основание,  $pH$  раствора такой соли будет меньше 7. Если более сильный электролит – образующееся основание, среда будет щелочной ( $pH > 7$ ). О силе электролита судят по величине его константы диссоциации: чем больше  $K_d$ , тем сильнее электролит.

При гидролизе многозарядных катионов и анионов процесс преимущественно протекает только по I ступени (с участием одной молекулы воды), с образованием наиболее слабого электролита.

**Пример.** Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей, указать  $pH$  водного раствора соли.

*Решение.*

1. Сульфат железа (II):

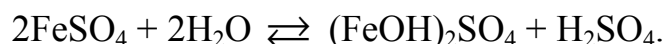


Гидролиз идет по катиону  $Fe^{2+}$ .

Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Молекулярное уравнение гидролиза:



2. Гидрофосфат натрия:

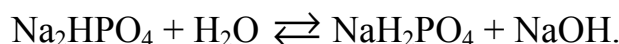


Гидролиз идет по аниону.

Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



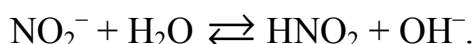
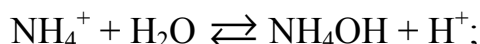
Молекулярное уравнение гидролиза:



3. Нитрит аммония:

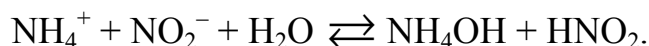


Гидролиз идет и по катиону, и по аниону:



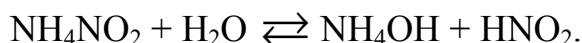
Происходит взаимное усиление гидролиза, так как образующиеся ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  нейтрализуют друг друга, тем самым смещая равновесие в сторону продуктов гидролиза обоих ионов.

Суммарное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Поскольку  $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} < K_{\text{д}}(\text{HNO}_2) = 5,6 \cdot 10^{-4}$ , то среда раствора этой соли будет кислой,  $\text{pH} < 7$ .

Молекулярное уравнение гидролиза:



4. Хлорид рубидия:



Гидролиз не идет, так как и катион, и анион – ионы сильных электролитов;  $\text{pH} = 7$ .

*Ответ.* 1)  $\text{pH} < 7$ ; 2)  $\text{pH} > 7$ ; 3)  $\text{pH} < 7$ ; 4)  $\text{pH} = 7$ .

Для количественной оценки глубины протекания гидролиза применяется степень гидролиза  $\beta$  – отношение количества гидролизованной соли к общему количеству соли:

$$\beta = \frac{N_{\text{г}}}{N_{\text{общ}}} = \frac{\Delta C}{C_0}.$$

Концентрацию иона, образовавшегося в результате гидролиза (например, иона водорода), можно рассчитать по формуле

$$C_i = \beta C_0,$$

где  $C_0$  – исходная молярная концентрация иона, подвергающегося гидролизу, моль/л.



Степень гидролиза зависит от природы вещества, его концентрации, температуры и ионного состава электролита.

Влияние природы вещества и его концентрации на степень гидролиза выражается уравнением, аналогичным закону разведения Оствальда для процесса диссоциации слабых электролитов:

$$K_r = \frac{\beta^2 C_0}{1 - \beta},$$

где  $K_r$  – константа равновесия ионно-молекулярной реакции гидролиза, или константа гидролиза. Эта величина зависит от термодинамических параметров веществ, участвующих в реакции, и температуры.

При  $\beta \ll 1$  выражение упрощается:

$$K_r = \beta^2 C_0,$$

тогда степень гидролиза

$$\beta = \sqrt{\frac{K_r}{C_0}}.$$

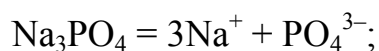
Концентрация ионов, образовавшихся в результате гидролиза:

$$C_i = \sqrt{K_r C_0}.$$

В отличие от константы диссоциации, константы гидролиза в справочниках не приводятся. Для их расчета используют следующее правило: константа гидролиза равна отношению ионного произведения воды к константе диссоциации слабого электролита с номером степени, численно равным заряду гидролизующегося иона  $z$ :

$$K_r = \frac{K_w}{K_{dz}(\text{сл. эл.})}.$$

Поясним данное соотношение, выразив константу гидролиза через равновесные концентрации веществ ионно-молекулярного уравнения гидролиза соли  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (гидролиз протекает по аниону):



$$K_r = \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})C(\text{OH}^-)}{C(\text{PO}_4^{3-})}.$$

После чего домножим дробь на отношение концентраций ионов водорода:

$$K_r = \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})C(\text{OH}^-)C(\text{H}^+)}{C(\text{PO}_4^{3-})C(\text{H}^+)} = \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})}{C(\text{PO}_4^{3-})}C(\text{OH}^-)C(\text{H}^+).$$

Заменяем некоторые соотношения концентраций:

а)  $C(\text{OH}^-)C(\text{H}^+) = K_w = 10^{-14}$ ;

б)  $\frac{C(\text{HPO}_4^{2-})}{C(\text{PO}_4^{3-})C(\text{H}^+)} = \frac{1}{K_{\text{дш}}(\text{H}_3\text{PO}_4)}$ ,

так как соотношение концентраций левой части выражения (б) соответствует процессу  $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}$ , обратному процессу диссоциации фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по III ступени\*.

Тогда соотношение для константы гидролиза примет следующий вид:

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{дш}}(\text{H}_3\text{PO}_4)}.$$

Это выражение соответствует записанному ранее общему правилу расчета констант гидролиза.

Смещение равновесия гидролиза вправо (*усиление гидролиза*) приводит к повышению доли частиц, участвующих во второй и последующих ступенях гидролиза, вплоть до образования малодиссоциирующего слабого электролита, ионы которого входили в состав гидролизующихся солей. Усиление гидролиза происходит:

– при повышении температуры. Гидролиз – эндотермический процесс, и в соответствии с принципом Ле Шателье при нагревании раствора гидролизующейся соли произойдет смещение равновесия вправо – в сторону продуктов гидролиза;

– при гидролизе соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием;

– при совместном гидролизе двух солей, одна из которых гидролизуеться по катиону, а другая – по аниону.

---

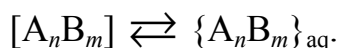
\*  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$  – I ступень диссоциации;

$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$  – II ступень диссоциации;

$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$  – III ступень диссоциации.

#### 6.4. Гетерогенное химическое равновесие в растворах малорастворимых соединений

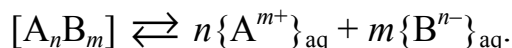
К равновесным системам относится также и система «труднорастворимый электролит – его насыщенный раствор». В этом случае мы имеем дело с динамическим гетерогенным равновесием:



Растворимость вещества – концентрация его насыщенного раствора, или, другими словами, концентрация растворенного вещества в состоянии равновесия между твердой фазой и раствором. Это максимальная возможная концентрация данного вещества в растворе при определенных условиях.

Обозначение:  $s$ , единицы измерения – моль/л или г/л.

Для сильных электролитов (например, солей) одновременно с растворением происходит необратимая диссоциация:



Константа равновесия этого процесса называется произведением растворимости труднорастворимого соединения:

$$K = \text{ПР}(A_nB_m) = \frac{C^n(A^{m+})C^m(B^{n-})}{C([A_nB_m])} = C^n(A^{m+})C^m(B^{n-}).$$

В насыщенном растворе труднорастворимого сильного электролита произведение концентрации его ионов в степенях стехиометрических коэффициентов при данной температуре есть величина постоянная. Произведение растворимости различных веществ – справочная величина.

Если ионы  $A^{m+}$  и  $B^{n-}$  присутствуют в растворе только вследствие растворения труднорастворимого соединения, концентрации ионов можно выразить через растворимость этого соединения (моль/л):

$$C(A^{m+}) = ns;$$

$$C(B^{n-}) = ms;$$

$$\text{ПР}(A_nB_m) = (ns)^n(ms)^m = n^n m^m s^{(n+m)}.$$

Как и любая другая константа равновесия, ПР определяется природой вещества и зависит от температуры раствора.

Знание величины ПР позволяет рассчитать растворимость соединения, а также установить, образуется ли осадок в ходе обменного взаимодействия растворов двух электролитов.

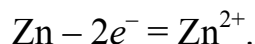
## 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### 7.1. Электродные потенциалы. Гальванические элементы

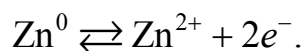
*Электрохимия* представляет собой область химии, которая изучает реакции, протекающие с подводом и отводом электрической энергии; такие процессы называются электрохимическими. При электрохимических реакциях происходит превращение химической энергии в электрическую или, наоборот, электрической энергии в химическую.

Для проведения электрохимической реакции необходима электрохимическая цепь, существенными элементами которой являются электроды. Рассмотрим простейший электрод, представляющий собой металлическую пластинку, погруженную в раствор соли этого же металла, например цинковую пластинку, контактирующую с раствором  $ZnSO_4$ .

При погружении цинка в водный раствор его соли под действием молекул воды часть ионов металла переходит с поверхности пластинки в раствор:



При этом металлическая пластинка заряжается отрицательно, так как электроны, образовавшиеся в процессе перехода металла в раствор, остаются на поверхности металла, поскольку раствор не обладает электронной проводимостью. Постепенно накопление зарядов на границе раздела приводит к установлению динамического равновесия, при котором прямой переход катионов из металла в раствор продолжается, но одновременно с той же скоростью начинается обратный переход (из раствора на металл):

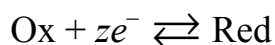


Такое состояние называется состоянием электрохимического равновесия.

Заряженная поверхность металла притягивает из раствора ионы противоположного знака и отталкивает одноименно заряженные ионы. Таким образом, в прилегающем к электроду слое раствора появляется избыток ионов со знаком, противоположным знаку заряда металла. Этот слой вместе с заряженной поверхностью металла образует на границе раздела фаз так называемый двойной электрический слой. Между разноименно заряженными обкладками двойного слоя возникает разность

потенциалов, определяющая *электродный потенциал*  $E$  – разность потенциалов, возникающая на границе раздела двух фаз – металла и водного раствора электролита.

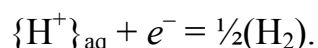
Любой электрохимической реакции вида



соответствует определенный электродный потенциал  $E_{\text{Ox/Red}}$ , где Ox – окисленная форма вещества (результат окисления); Red – восстановленная форма вещества (результат восстановления). Например, для металлического цинкового электрода окисленная форма –  $\text{Zn}^{2+}$ , а восстановленная –  $\text{Zn}^0$ .

Абсолютное значение электродного потенциала экспериментально определить невозможно. Можно установить только разность потенциалов между двумя электродами, одним из которых является электрод сравнения. В качестве электрода сравнения, по отношению к которому определяют потенциалы других электродов, принят стандартный водородный электрод.

Стандартный водородный электрод представляет собой стеклянный сосуд, в котором находится платиновая пластинка, покрытая черненой платиной (рыхлой пористой платиной с большой поверхностью для сорбции газообразного водорода). Сосуд заполняется раствором серной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л. Через сосуд пропускают очищенный газообразный водород под давлением 1 атм при температуре 298 К. На границе платины и раствора серной кислоты устанавливается равновесие между ионами водорода в растворе и газообразным водородом, адсорбированным платиной:



Стандартный электродный потенциал такого электрода принят равным нулю:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ В.}$$

Электродные потенциалы, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду при стандартных условиях (концентрация ионов металла 1 моль/л,  $T = 298 \text{ К}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ), называются *стандартными электродными потенциалами*  $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ .

Значения стандартных электродных потенциалов различных окислительно-восстановительных реакций относительно стандартного водородного электрода приводятся в справочных таблицах.

По значениям стандартных электродных потенциалов реакций можно сравнивать окислительно-восстановительные свойства веществ,

составляющих эту реакцию. Чем меньше  $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ , тем сильнее выражены восстановительные свойства Red-формы вещества, а чем больше  $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ , тем сильнее выражены окислительные свойства его Ox-формы. Например,  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$ , а  $E_{\text{I}^{-}/\text{I}_2}^{\circ} = +0,54 \text{ В}$ . Это означает, что при стандартных условиях металлический цинк более сильный восстановитель, чем иодид-ионы, в то же время иод обладает большей окислительной способностью в сравнении с катионами цинка.

Величины стандартных электродных потенциалов металлических электродов располагают в ряд (слева направо) по мере их увеличения и называют электрохимическим рядом напряжений металлов.

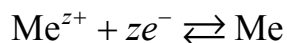
Ряд напряжений характеризует следующие химические свойства металлов:

1) чем отрицательнее значение стандартного электродного потенциала (чем левее расположен металл в ряду напряжений), тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе;

2) каждый металл способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее его;

3) металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснить его из растворов кислот (кроме азотной кислоты).

Величина электродного потенциала зависит от природы электрода, концентрации электролита и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста, которое для простых электродных реакций:



имеет вид

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Me}^{z+}},$$

где  $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$  – электродный потенциал, В;  $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал, В;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $z$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;  $F$  – постоянная Фарадея, принимаемая 96 484 Кл/моль;  $C_{\text{Me}^{z+}}$  – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Устройства, которые обеспечивают превращение энергии химической реакции в электрическую работу, называются *гальваническими элементами*. Они должны иметь в своем составе два электрода –

металлы, погруженные в растворы электролитов, которые содержат соответственно окислитель и восстановитель. Растворы должны соприкасаться друг с другом пористой перегородкой, которая обеспечивает прохождение через электролиты электрического тока и препятствует непосредственному взаимодействию окислителя и восстановителя.

Электрод, находящийся в контакте с окислителем и на котором *происходит процесс восстановления*, называется **катодом**, а электрод, находящийся в контакте с восстановителем и на котором *происходит процесс окисления*, называется **анодом**. Электроны во внешней цепи будут двигаться от анода к катоду. Поэтому в гальваническом элементе анод будет иметь отрицательный потенциал или «-», а катод – положительный потенциал или «+». Разность потенциалов катода  $E_k$  и анода  $E_a$  называется **электродвижущей силой (ЭДС)** гальванического элемента:

$$\Delta E = E_k - E_a.$$

Рассмотрим гальванический элемент, состоящий из цинкового и медного электродов (элемент Даниеля – Якоби). Конструкция этого гальванического элемента представлена на рис. 24.

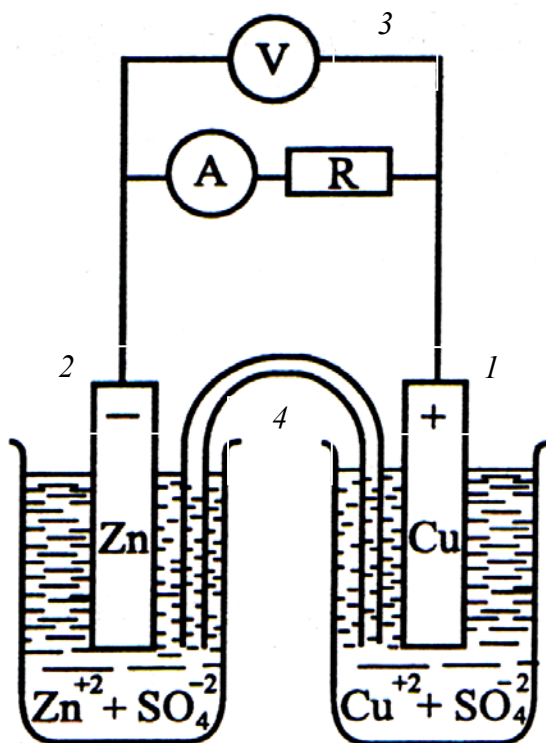


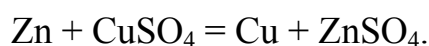
Рис. 24. Элемент Даниеля – Якоби:  
 1 – медный электрод; 2 – цинковый электрод;  
 3 – внешняя цепь; 4 – внутренняя цепь (солевой мостик)

При замыкании цепи на цинковом (более отрицательном,  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$ ) электроде происходит процесс окисления металлического цинка:  $\text{Zn} - 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ .

На медном электроде (более положительном,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$ ) отмечается восстановление катионов меди:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$ .

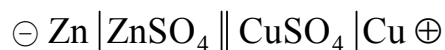
Во внутренней цепи сульфат-ионы, оказавшиеся в избытке в катодном пространстве, переходят через солевой мостик в анодное пространство, где компенсируют заряды, образовавшиеся при окислении цинка.

Таким образом, в основе работы данного гальванического элемента лежит реакция



Элемент будет работать до тех пор, пока цинковый анод полностью не растворится или пока не восстановится вся медь из раствора сульфата меди.

При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором электролита изображается вертикальной чертой, а граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, *схема гальванического элемента Даниеля – Якоби* изображается следующим образом:



Гальванические элементы находят применение как химические источники тока (ХИТ). Различают первичные (одноразовые) и вторичные ХИТ (перезаряжаемые, или аккумуляторы).

Первичные ХИТ работают до полного израсходования активного материала одного из электродов – окислителя на катоде или восстановителя на аноде ХИТ. Примером может служить солевой марганцево-цинковый элемент, основанный на электрохимической системе Лекланше:  $\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2$ .

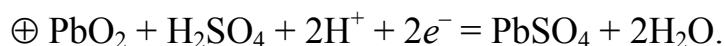
Реакция на аноде сводится к окислению цинка с образованием его солей, а на катоде восстанавливается диоксид марганца.

Рабочий цикл вторичных ХИТ состоит из стадии разряда – получения энергии и стадии заряда – восстановления исходного химического состава электродов при подключении аккумулятора к внешнему источнику питания постоянного тока.

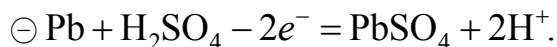
Типичный пример – свинцово-кислотный аккумулятор, основанный на электрохимической системе  $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2$ .



Разрядная реакция на катоде:



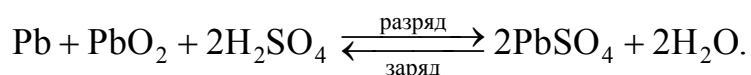
Разрядная реакция на аноде:



Суммарная токообразующая реакция при разряде приводит к образованию малорастворимого сульфата свинца и к снижению концентрации серной кислоты.

Для восстановления исходного электродного состава аккумулятор подключают к источнику питания постоянного тока: катод  $\oplus$  – к клемме  $\oplus$  источника питания, анод  $\ominus$  – к клемме  $\ominus$  источника питания. В процессе электролиза происходит заряд аккумулятора: на положительном электроде идет реакция окисления сульфата свинца до диоксида свинца, обратная реакции разряда, а на отрицательном – восстановление сульфата свинца до металлического свинца.

Суммарная токообразующая реакция



## 7.2. Электролиз

*Электролизом* называются окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при пропускании постоянного электрического тока от внешнего источника через раствор или расплав электролита.

При электролизе работа электрического тока преобразуется в изменение энергии Гиббса химической реакции. Электролиз используется для получения химических веществ, таких как  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , металлы (Al, Zn, Ni, Cu, щелочные металлы), а также многих окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ).

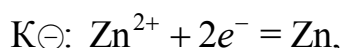
Суммарная окислительно-восстановительная реакция, протекающая при электролизе, самопроизвольно идти не может, так как изменение энергии Гиббса в такой реакции больше нуля.

**Катодом** в электролитической ячейке так же, как и в гальваническом элементе, называется электрод, на котором протекает реакция *восстановления*, а **анодом** – электрод, на котором протекает реакция *окисления*. Однако знаки электрических потенциалов электродов поменяются в сравнении с гальваническим элементом: катод будет иметь отрицательный потенциал, т. е. «-», а анод – положительный, т. е. «+».

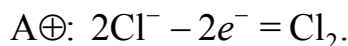
Электроды, используемые в электролитической ячейке, могут быть нерастворимыми или растворимыми. Нерастворимые электроды не участвуют в электродных процессах, и к ним относят благородные металлы, графит, оксидные электроды. Растворимыми в процессе электролиза могут быть электроды из активных металлов, используемые в качестве анодов.

Ионы, образующиеся при диссоциации электролита, перемещаются к катоду (катионы) и аноду (анионы), где и происходят окислительно-восстановительные процессы.

При **электролизе расплавов солей** на катоде будет идти восстановление катионов металла:

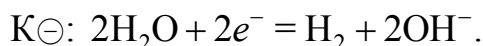


а на аноде – окисление анионов кислотного остатка. На аноде легко окисляются простые *бескислородные анионы*:  $Cl^{-}$ ,  $Br^{-}$ ,  $I^{-}$ ,  $S^{2-}$ , например:

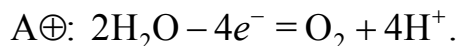


Окисление кислородсодержащих ионов протекает более сложно.

При **электролизе водных растворов солей** на катоде может идти восстановление катионов металла или/и молекул воды. Молекулы воды восстанавливаются на катоде до водорода:



На аноде также может проходить окисление анионов кислотного остатка или/и молекул воды. Молекулы воды окисляются на аноде до кислорода:



**Правила процессов восстановления на катоде и окисления на аноде.** В общем случае из нескольких возможных реакций на *катоде* будет протекать та, электродный потенциал которой больше. Практически при электролизе водных растворов солей следует руководствоваться следующими *правилами* для определения протекающего на катоде процесса *восстановления* (табл. 5):

– если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений до Al включительно, то восстанавливаются молекулы воды и выделяется водород;

– если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений после Al, но до водорода, то восстанавливаются и катионы металла, и молекулы воды;

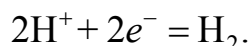
– если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений после водорода, то восстанавливаются катионы металла.

Таблица 5

## Катодные процессы в водных растворах солей

|  |   |   |                                       |
|--|---|---|---------------------------------------|
| Li...Al  | Zn...Pb   | H | Bi...Pt                               |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | $\text{Me}^{n+} + ze^- = \text{Me}^0$<br>$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ |   | $\text{Me}^{z+} + ze^- = \text{Me}^0$ |

При электролизе растворов кислот на катоде восстанавливаются катионы водорода до молекулярного водорода:



В общем случае из нескольких возможных реакций на **аноде** будет протекать та, электродный потенциал которой меньше. Процессы, протекающие на аноде, зависят от материала анода. Практически при электролизе водных растворов солей следует руководствоваться следующими *правилами* для определения протекающего на аноде процесса *окисления* (табл. 6):

1) если анод растворимый, то окисляется металл, из которого состоит анод, до катионов металла;

2) если анод нерастворимый, а анион бескислородный ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , кроме  $\text{F}^-$ ), то окисляется анион до соответствующего простого вещества ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{S}$ );

3) если анод нерастворимый, а анион кислородсодержащий, то окисляются молекулы воды или гидроксид-ионы с образованием молекулярного кислорода.

Таблица 6

## Анодные процессы в водных растворах

| Нерастворимый анод   |   | ОН <sup>-</sup>  | Растворимый анод                      |
|--|---|--|---------------------------------------|
| Кислотные остатки  |   |  |                                       |
| бескислородных кислот  | кислородсодержащих кислот, F <sup>-</sup>               |  |                                       |
| $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$<br>$\text{S}^{2-} - 2e^- = \text{S}$ | $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ | $4\text{OH}^- - 4e^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Me}^0 - ze^- = \text{Me}^{z+}$ |

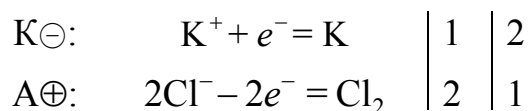
При составлении схемы электролиза следует записать уравнения реакций на катоде, на аноде и суммарное уравнение электролиза. В случае, если на катоде протекают оба процесса – восстановление воды и катионов металла, суммарное уравнение электролиза не записывают, так как стехиометрические соотношения между процессами, протекающими на одном электроде одновременно, отсутствуют.

**Пример 1.** Составить схему электролиза *расплава* хлорида калия на графитовых электродах.

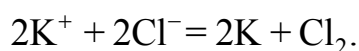
*Решение.* Графитовые электроды нерастворимы и не участвуют в электродных процессах. В расплаве хлорид калия распадается на ионы:



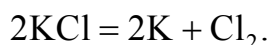
При электролизе расплава соли на катоде восстанавливаются катионы металла до свободного металла, а на аноде окисляются анионы бескислородных кислот. Составляем схему электролиза:



Суммарное уравнение электролиза в ионной форме имеет вид



Суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме:



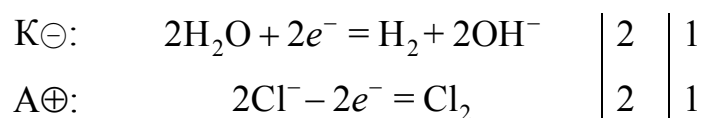
**Пример 2.** Составить схему электролиза *водного раствора* хлорида натрия на графитовых электродах.

*Решение.* При составлении схемы электролиза водных растворов солей будем руководствоваться приведенными выше правилами восстановления на катоде и окисления на аноде.

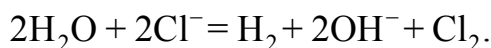
Хлорид натрия в растворе диссоциирует на ионы:



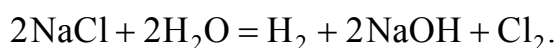
На катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как натрий стоит в ряду напряжений до алюминия. На нерастворимом аноде будет окисляться бескислородный анион  $\text{Cl}^-$ :



Суммарное уравнение электролиза в ионно-молекулярной форме имеет вид



В молекулярной форме:



Количественные закономерности электролиза определяются **законами Фарадея**, которым можно дать следующую общую формулировку:

массы исходных веществ и продуктов окислительно-восстановительной реакции, протекающей при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, пропущенного через раствор или расплав электролита.

Закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m(A) = \frac{M(A)It}{zF},$$

где  $m(A)$  – масса вещества А, г;  $M(A)$  – молярная масса вещества А, г/моль;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время электролиза, с;  $z$  – число электронов, эквивалентных одной молекуле вещества в электродной реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль.

*Основными областями применения электролиза являются:*

– электрохимический синтез неорганических и органических веществ. В частности, это наиболее эффективный способ получения щелочных и щелочноземельных металлов, фтора электролизом расплавов соответствующих соединений; производство хлора, водорода и щелочи электролизом раствора хлоридов натрия или калия; синтез триметилгаллия – исходного сырья в производстве полупроводниковых материалов и др.;

– гидроэлектрометаллургия. Эта область прикладной электрохимии рассматривает вопросы электрохимических стадий в рудообработке: электроэкстракцию металлов (Zn) из водных растворов их солей, а также рафинирование – очистку черного металла (Cu, Ni), полученного восстановлением его из оксидной или сульфидной руды. При рафинировании очищаемый металл работает как растворимый анод. При этом большинство примесей либо выпадает в осадок, либо остается в растворе. На катоде осаждается очищенный металл;

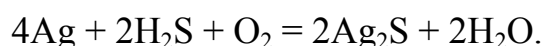
– гальванотехника – электрохимическая обработка поверхности изделий. Гальванотехника подразделяется на гальванопластику и гальваностегию. Гальванопластика – получение толстых покрытий (до 1 мм), отделяемых затем от основы и используемых как самостоятельное изделие (фольга, бесшовные трубы, волноводы, матрицы для дисков и др.). Гальваностегия – получение тонких (до 100 мкм) слоев металла или оксида, прочно сцепленных с основой. Цель процесса – модификация поверхностных свойств (повышение твердости, износостойкости, паяемости, снижение коэффициента трения, защита от коррозии, улучшение декоративных свойств поверхности и др.);

– производство печатных плат радиоэлектронных устройств, обеспечивающих компактную коммутацию радиоэлементов.

### 7.3. Коррозия металлов

**Коррозия металлов** – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического и электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

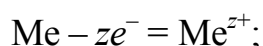
**Химическая коррозия** обуславливается взаимодействием металлов с сухими газами ( $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$  и т. д.) и жидкими неэлектролитами (смазочные масла, нефть, керосин):



Этой реакцией объясняется потемнение серебряных изделий на воздухе.

**Электрохимическая коррозия** происходит при контакте металлов с электролитами под воздействием возникающих гальванических пар (коррозионных гальванических пар). При электрохимической коррозии протекают одновременно два процесса:

1) анодный процесс (окисление металла):



2) катодный процесс (восстановление окислителя):



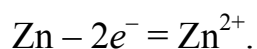
Кислородная коррозия протекает в нейтральных и основных растворах, так как в пленке влаги на поверхности изделия всегда будет присутствовать растворенный кислород. Водородная коррозия происходит в кислых растворах, которые образуются в атмосфере промышленных районов в результате растворения кислотных оксидов ( $SO_2$ ,  $CO_2$ , оксиды азота) в воде.

Химически чистые металлы более устойчивы к коррозии, чем сплавы металлов.

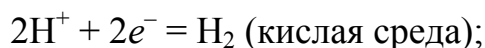
**Пример.** Рассмотреть процесс электрохимической коррозии оцинкованного и никелированного железа во влажном воздухе (нейтральная среда) и в соляной кислоте, если покрытие нарушено.

**Решение.** Исходя из положения металлов в ряду напряжений, находим, что цинк более активный металл ( $-0,76$  В), чем железо ( $-0,44$  В), и в образующейся коррозионной гальванической паре цинк будет анодом, а железо – катодом. Цинковый анод растворяется.

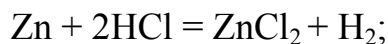
Анодный процесс:



Катодный процесс:

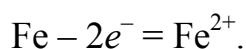


Продуктом коррозии в кислой среде является соль  $\text{ZnCl}_2$ , в нейтральной среде – гидроксид  $\text{Zn(OH)}_2$ :

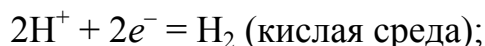


В паре Fe – Ni более активным металлом является железо (–0,44 В, в сравнении с –0,26 В для никеля), оно выступает в роли анода и подвергается разрушению.

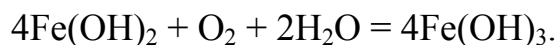
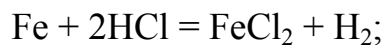
Анодный процесс:



Катодный процесс:



Продуктом коррозии в кислой среде является соль  $\text{FeCl}_2$ , а в нейтральной –  $\text{Fe(OH)}_2$ , который в присутствии кислорода в электролите окисляется:



При этом образуются рыхлые слои бурой ржавчины.

*Ответ.* Цинковое (анодное) покрытие защищает железо от коррозии (окисления). Никелевое (катодное) покрытие эффективно до тех пор, пока не нарушено.

**Методы защиты металлов от коррозии.** Основным способом защиты от коррозии является нанесение защитного покрытия. Защитные покрытия бывают неметаллические и металлические. Неметаллические покрытия – это лаки, краски, эмали, оксидные или фосфатные пленки.

Различают анодные и катодные металлические покрытия. Если поверхность защищаемого металла покрыта другим металлом с большей реакционной способностью, то такое покрытие называется анодным. В случае нарушения анодного покрытия разрушается металл покрытия. Если поверхность защищаемого металла покрыта менее активным

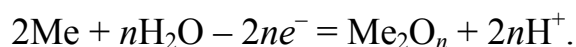
металлом, то данное покрытие называется катодным. В случае нарушения катодного покрытия разрушается металл основы.

Другие методы: анодная протекторная защита, катодная защита от внешнего источника питания постоянного тока, анодная электрохимическая защита для пассивирующихся металлов.

Анодная протекторная защита – контакт защищаемого изделия с более активным металлом – как правило, Zn или Mg. Как и в случае с анодным покрытием, процесс окисления сосредоточивается на активном металле, и изделие не корродирует.

Катодная электрохимическая защита заключается в следующем. Металлическое изделие, находящееся в агрессивном электролите, подключают к отрицательному полюсу источника питания – изделие становится катодом. Напряжение подбирают так, чтобы катодный процесс протекал с невысокой скоростью. Сопряженный процесс окисления происходит на вспомогательном аноде, а само изделие не разрушается.

Анодная защита – подключение защищаемого изделия к положительному полюсу источника питания постоянного тока, при этом изделие становится анодом. В результате окисления на его поверхности образуется плотная оксидная пленка, прекращающая коррозию, или, другими словами, происходит *пассивация* поверхности:



Метод применим только для пассивирующихся металлов.

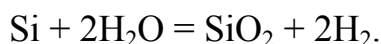
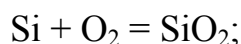


## 8. ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

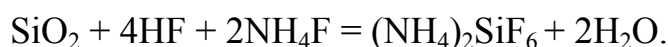
Работа большинства современных радиоэлектронных устройств основана на эксплуатации полезных свойств зон контакта двух полупроводниковых кристаллов, имеющих разную ширину запрещенной зоны (см. разд. 2). Например, светодиод представляет собой контакт электронного и дырочного полупроводников. При наложении внешнего электрического тока электроны зоны проводимости *n*-проводника переходят на валентные уровни *p*-проводника, при этом излучается фотон определенной энергии  $h\nu$ . Наряду с такими классическими полупроводниками, как кремний, для создания гетеропереходов синтезируются полупроводники типа  $A^{III}B^V$  – арсениды, фосфиды, антимониды галлия, индия, алюминия.

При формировании гетеропереходов применяется целый ряд физико-химических методов, представляющих собой сложную последовательность операций обработки, в том числе и химических операций. Какие химические реакции при этом помогают создавать необходимые структуры, рассмотрим на примере наиболее распространенных методов формирования гетеропереходов – диффузионного метода и метода эпитаксиального наращивания слоев.

**Диффузионный метод** основан на применении процессов фотолитографии. Вначале исходную поверхность чистого полупроводника защищают. Например, кремний окисляют с образованием беспористого слоя оксида кремния:

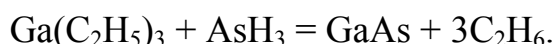
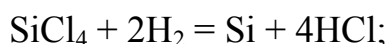


Затем проводят комплекс фотолитографических процедур: нанесение фоточувствительного слоя; наложение маски (фотошаблона) с негативным изображением необходимого рисунка; засветка фоточувствительного слоя через маску, при этом участки слоя, на которые попадает излучение, полимеризуются и теряют растворимость; снятие фотошаблона и смывка неполимеризованных участков; травление защитного слоя (оксида кремния) с образованием так называемых «окон» на поверхности кремния:



Далее проводится собственно операция диффузионного внедрения примеси (бора или алюминия). При этом «окна» в определенных условиях контактируют с газовой, жидкой или твердой фазой, содержащей необходимый элемент, образуя область, отличающуюся по составу и, следовательно, свойствам от объема полупроводника. Формируется необходимый переход.

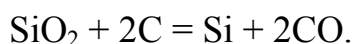
Суть *эпитаксиального наращивания* состоит в формировании монокристаллических слоев полупроводника на поверхности монокристалла полупроводника, отличающегося по характеристикам проводимости:



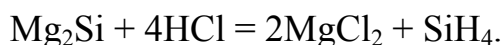
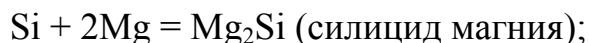
Со времени создания первого твердотельного транзистора на основе германия (1948 г.), произведшего революцию в радиоэлектронике (отказ от ламповых приборов), в течение 10 лет германий оставался доминирующим полупроводниковым материалом, уступив затем первое место кремнию. В настоящее время интегральные схемы на основе кремния являются основой микропроцессоров: кремний используют для изготовления фотоэлементов, усилителей, выпрямителей, без чего не обходится современная техника любой отрасли.

Кремний – простое вещество – представляет собой кубическую алмазоподобную модификацию кремния серо-стального цвета со смолистым блеском, твердую и хрупкую. Атомы в решетке находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии.

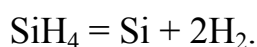
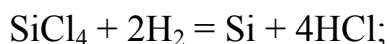
Технический кремний получают восстановлением кремнезема коксом в электропечах при 1500–1750°C:



Чистота технического кремния 93–99%, что недостаточно для производства полупроводниковых приборов. Для получения особо чистого кремния технический переводят в летучие соединения ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ), которые легко очищаются физическими методами:



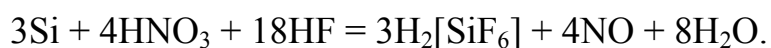
Очищенные соединения восстанавливают водородом или используют термический распад:



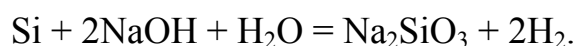
Полученный таким образом поликристаллический кремний переводят в монокристаллическую форму и дополнительно очищают методом зонной плавки. В вакууме или инертной атмосфере с помощью высокочастотного индуктора в вертикально установленном стержне кремния создается расплавленная зона. При прохождении зоны вдоль стержня в повторяющихся циклах плавления-кристаллизации суммарное содержание примесей снижается до  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  мас. %.

Кремний реагирует с неметаллами, образуя бинарные соединения (хлориды, нитриды, сульфиды кремния). При нагревании с металлами кремний дает силициды.

Сухой HF действует на кремний при комнатной температуре, остальные галогеноводороды – при нагревании до 400–500°C. Кислоты на кремний не действуют. Он растворяется лишь в смеси азотной и плавиковой кислот. При этом азотная кислота окисляет кремний, а плавиковая переводит нерастворимые продукты окисления в комплексную (растворимую) гексафторокремниевую кислоту:

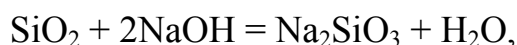


В растворах щелочей кремний энергично растворяется:

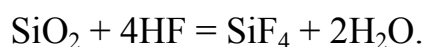
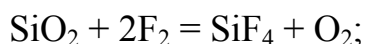


Эти реакции доказывают неметаллическую природу кремния и кислотный характер его соединений.

Оксид кремния (IV) практически нерастворим в воде. Не действуют на него кислоты и «царская водка», однако он легко растворяется в щелочных растворах, особенно при нагревании:



а также энергично взаимодействует с фтором, газообразным HF и плавиковой кислотой:



Еще один важнейший металл для полупроводниковой промышленности – галлий.

Извлечение галлия из природного сырья – чрезвычайно сложный и дорогостоящий технологический процесс, основанный на известных химических превращениях.

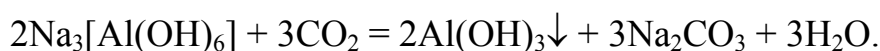
Основным источником (95%) получения галлия являются отходы алюминиевой промышленности, и на долю этой комплексной переработки отходов (попутно с извлечением цинка, индия, германия)

приходится около 5% производственных мощностей. Содержание галлия в руде очень мало – до 0,006%.

Вначале руду обрабатывают щелочью. При этом алюминий, цинк, индий, галлий – все амфотерные металлы – переходят в растворенное состояние за счет образования гидроксокомплексов. Поскольку алюминий в руде доминирует, основной компонент полученного раствора – алюминаты натрия:

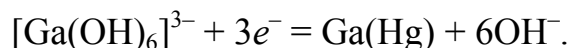


Далее следует разложение алюминатного раствора пропусканием углекислого газа:



Уменьшение содержания щелочи в растворе приводит к разрушению растворимых комплексов и образованию труднорастворимых гидроксидов алюминия, кальция, цинка и др. При этом галлий распределяется между выпавшим осадком (гидроксидами, в основном – алюминия) и раствором, причем большая часть галлия остается в растворе – происходит обогащение исходного раствора галлием. Полученный раствор после фильтрации упаривается и снова возвращается на первую операцию обработки.

Так делают до тех пор, пока гидроксид галлия не начинает в значительных количествах соосаждаться с  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Как только в полученном осадке содержание галлия достигает 0,2–0,5% (по  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), его растворяют в водной щелочи с последующим электролизом образовавшегося раствора. В качестве катода используют металлическую ртуть, образующую с катодным галлием сплав – амальгаму:

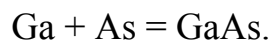


После накопления галлия (1%) в материале катода образовавшая амальгама поступает на разложение горячим раствором гидроксида натрия, в результате чего галлий вновь переходит в раствор в виде гидроксокомплекса, но концентрация такого раствора уже велика и позволяет выделить металлический галлий на катоде при электролизе с твердым катодом.

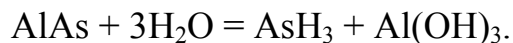
Полученный галлий содержит в качестве заметных примесей (иногда до 5%) многие элементы, такие как алюминий, цинк, ртуть, магний, железо, олово, свинец. При изготовлении полупроводниковых материалов используется только высокочистый металл (99,9999% и выше),

поэтому разработаны специальные (физические и химические) методы глубокой очистки.

Очищенный галлий затем реагирует с мышьяком с образованием арсенида галлия:



Арсенид галлия достаточно устойчив, растворяется лишь в довольно концентрированных кислотах. В то же время большинство соединений такого типа легко гидролизуется:



Это необходимо учитывать при создании технологий изготовления полупроводниковых приборов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков, Г. И. Общая и экспериментальная химия: учеб. пособие / Г. И. Новиков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2007. – 832 с.
2. Жарскі, І. М. Асновы агульнай хіміі / І. М. Жарскі, Г. І. Новікаў. – Мінск: Выш. шк., 1995. – 545 с.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
4. Общая и неорганическая химия: учеб.-метод. пособие / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2008. – 160 с.
5. Жарский, И. М. Теоретические основы химии. Сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский, А. Л. Кузьменко, С. Е. Орехова. – Минск: Аверсэв, 2004. – 397 с.
6. Контрольные задания многоуровневой сложности для студентов нехимических специальностей по дисциплинам «Общая химия», «Теоретические основы химии» / сост.: Л. Н. Новикова [и др.]. – Минск: БГТУ, 2011. – 46 с.
7. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2010. – 116 с.
8. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
9. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб.: Химия, 1994. – 624 с.
10. Хомченко, И. Г. Общая химия: учебник / И. Г. Хомченко. – М.: Новая волна, 2002. – 464 с.
11. Волков, А. И. Строение атомов и периодический закон: учеб. пособие / А. И. Волков. – М.: Новое знание, 2006. – 196 с.
12. Волков, А. И. Метод молекулярных орбиталей: учеб. пособие / А. И. Волков. – М.: Новое знание, 2006. – 133 с.
13. Общая химия: тесты для студентов нехимических специальностей / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2009. – 76 с.

Учебное издание

**Бычек Инга Владимировна**  
**Слесаренко Ольга Александровна**

## **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

Конспект лекций

Редактор *Е. С. Ватеичкина*  
Компьютерная верстка *Д. С. Семижён*  
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Издатель:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.