

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И. В. Бычек, В. Г. Матыс

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**Конспект лекций по одноименной дисциплине
для студентов специальностей
1-36 05 01 «Машины и оборудование лесного
комплекса», 1-46 01 01 «Лесоинженерное дело»,
1-46 01 02 «Технология деревообрабатывающих
производств»**

Минск 2015

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
Б95

Рассмотрен и рекомендован к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Рецензенты:
кафедра химии БГУИР
(кандидат технических наук,
заведующий кафедрой *С. А. Павлюковец*);
кандидат технических наук,
доцент кафедры химии БНТУ *А. А. Меженцев*

Бычек, И. В.

Б95 Общая химия : конспект лекций по одноименной дисциплине для студентов специальностей 1-36 05 01 «Машины и оборудование лесного комплекса», 1-46 01 01 «Лесоинженерное дело», 1-46 01 02 «Технология деревообрабатывающих производств» / И. В. Бычек, В. Г. Матыс. – Минск : БГТУ, 2015. – 178 с.

В конспекте лекций рассматривается теоретический материал по основным 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», 2015
© Бычек И. В., Матыс В. Г., 2015



ПРЕДИСЛОВИЕ

Конспект лекций соответствует типовой учебной программе дисциплины «Общая химия» и предназначен для студентов специальностей 1-36 05 01 «Машины и оборудование лесного комплекса», 1-46 01 01 «Лесоинженерное дело», 1-46 01 02 «Технология деревообрабатывающих производств».

Учебное издание включает следующие разделы: «Основные понятия и законы химии», «Основные классы неорганических соединений», «Типы химических реакций. Окислительно-восстановительные реакции», «Энергетика химических процессов», «Основы кинетики химических процессов», «Химическое равновесие», «Растворы. Способы выражения состава растворов», «Электролиты. Водородный показатель», «Произведение растворимости. Условие образования осадка», «Гидролиз солей», «Комплексные соединения», «Электрохимические процессы», «Коррозия металлов», «Электролиз», «Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева», «Химическая связь и строение молекул», «Неметаллы и их соединения», «Металлы и их соединения».

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», «Способы выражения состава растворов», «Равновесие в растворах электролитов», «Ионное произведение воды. Водородный показатель», «Произведение растворимости», «Электрохимические процессы» рассматриваются примеры решения типовых задач с подробными пояснениями.

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

Авторы выражают благодарность рецензентам, а также кандидату химических наук, доценту кафедры физической и коллоидной химии БГТУ Г. С. Петрову за ценные замечания, советы и предложения при подготовке данного издания.

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.

Поскольку массы атомов и молекул очень малы, на практике пользуются относительными атомными и молекулярными массами, т. е. массами определенными относительно $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C .

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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

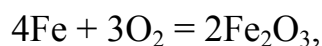
Каждый элемент в молекуле вещества характеризуется *степенью окисления* – формальным зарядом атома, вычисленным из предположения о полном смещении электронов химической связи к одному из двух взаимодействующих атомов. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, в ионе – заряду этого иона. Например: $\overset{+4}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}_2}$, $\overset{+1}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}_4}$, $[\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}_4}]^{2-}$.

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

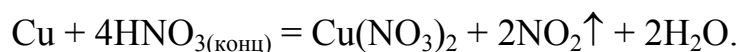
Процесс превращения одних веществ в другие путем изменения состава и химического строения называется химической реакцией.

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, рядом с формулой осадка ставится стрелка, направленная вниз, а рядом с формулой газообразного вещества – стрелка, направленная 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}C . Постоянная величина, соответствующая этому числу структурных единиц, называется **постоянной Авогадро** ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

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

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

где $n(X)$ – химическое количество вещества X , моль; $N(X)$ – число атомов, молекул, формульных единиц, составляющих порцию вещества; N_A – постоянная Авогадро, моль $^{-1}$.

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 3 . 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 н. у. к молярному объему V_m при н. у.:

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

Для химических реакций и систем справедливы все **общие естественнонаучные законы**: законы симметрии, статистические и вероятностные законы, закон сохранения массы, закон сохранения энергии.

Закон сохранения массы. 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.

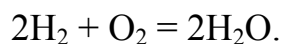
Для ионных реакций выполняется **закон сохранения заряда**: суммарный заряд частиц до реакции равен суммарному заряду частиц после реакции.

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 атомов хлора, приходящегося на одну и ту же массу атомов олова, равно 1 : 2. В современной записи эти соединения – SnCl_2 и 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



ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

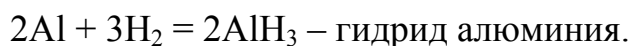
Основной особенностью атомов химических элементов является их способность образовывать химические соединения. Исключение составляют представители группы благородных газов (He, Ne, Ar), которые практически при всех условиях атомарны и не проявляют химической активности. Все остальные элементы периодической 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 , Cu , Al , S_8 , I_2 .

Среди гомосоединений выделяют *простые вещества* – наиболее устойчивые гомосоединения в характерном для них 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.

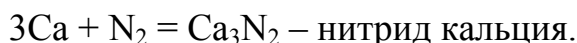
Гетеросоединения – продукты взаимодействия атомов различных элементов. Гетеросоединения делятся на соединения стехиометрического состава (с целочисленными индексами в формулах H_2O , $Fe_2(SO_4)_3$ и т. п.) и соединения нестехиометрического состава ($ZrN_{0,69}$, $TiO_{1,2}$). Мы изучаем химию стехиометрических 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: $\overset{+3}{\text{Al}}\overset{-1}{\text{H}}_3$.

Другой пример – соединение кальция и азота $\overset{+2}{\text{Ca}}_3\overset{-3}{\text{N}}_2$:



Наиболее распространенные бинарные соединения – *оксиды*.

Сложные гетеросоединения – основания, кислоты, соли, комплексные 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 (O^{-2}), называются *оксидами*.

Название оксида состоит из слова «оксид» и названия элемента в родительном падеже. Переменная степень окисления указывается в скобках: FeO – оксид железа (II); Fe₂O₃ – оксид железа (III).

Классификация оксидов:

- несолеобразующие, или безразличные (N₂O, NO, CO, SiO);
- солеобразующие: основные, амфотерные, кислотные.

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

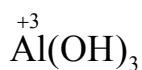
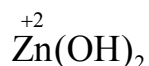


Амфотерные оксиды – оксиды *металлов* в степенях окисления +3, +4 и некоторые оксиды металлов в степени окисления +2 (BeO, ZnO, SnO, PbO). Амфотерные оксиды взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями (щелочами), образуя соли. Амфотерным оксидам отвечают гидроксиды, проявляющие как свойства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

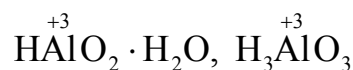
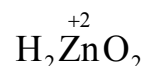
Амфотерный оксид



Основание



Кислота

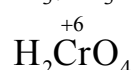
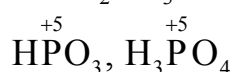


Кислотные оксиды – оксиды *неметаллов* (кроме несолеобразующих оксидов) в любой степени окисления и оксиды *металлов* в высоких степенях окисления (+5 и выше). Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами, образуя соли. Кислотным оксидам отвечают гидроксиды – кислоты. Например:

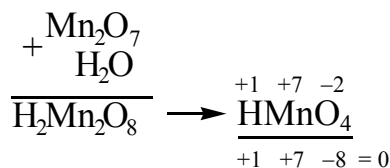
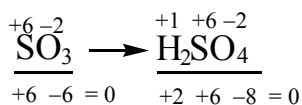
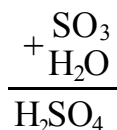
Кислотный оксид



Кислота



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

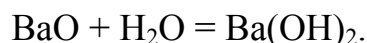
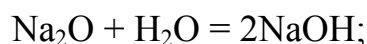


Если металл проявляет разные степени окисления и образует несколько оксидов, то чем выше степень окисления металла, тем более кислотный характер будет носить этот оксид. Так, $\overset{+2}{\text{MnO}}$ – основной оксид, $\overset{+4}{\text{MnO}_2}$ – амфотерный оксид, $\overset{+7}{\text{Mn}_2\text{O}_7}$ – кислотный оксид.

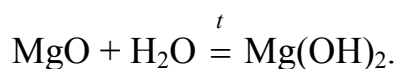
Химические свойства оксидов.

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):

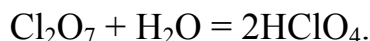


Оксид магния реагирует с водой лишь при нагревании:



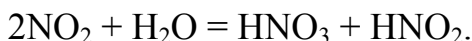
Оксиды, которым соответствуют нерастворимые основания, с водой непосредственно не взаимодействуют.

Кислотные оксиды (ангидриды) с водой образуют кислоты:



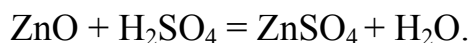
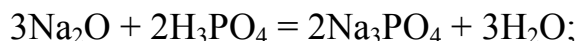
Большинство кислотных оксидов реагирует с водой; оксиды, которым соответствуют нерастворимые кислоты, например оксид кремния (IV), с водой непосредственно не взаимодействуют.

Существуют кислотные оксиды, способные при взаимодействии с водой давать две кислоты, например NO_2 :



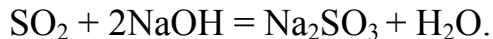
2. Взаимодействие с *кислотами*.

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

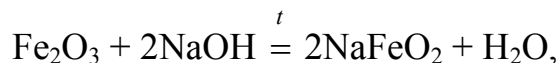


3. Взаимодействие со *щелочами*.

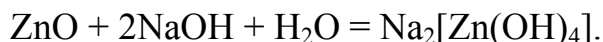
Кислотные и амфотерные оксиды реагируют со щелочами, образуя соль и воду:



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

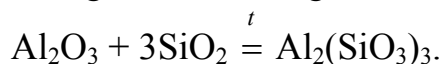
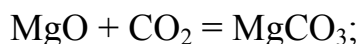


либо в концентрированных растворах щелочей:



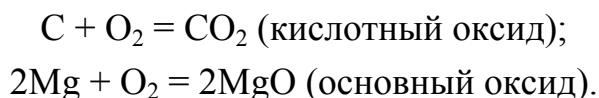
4. Взаимодействие основных и амфотерных *оксидов с кислотными и амфотерными*.

Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами, образуя соли:

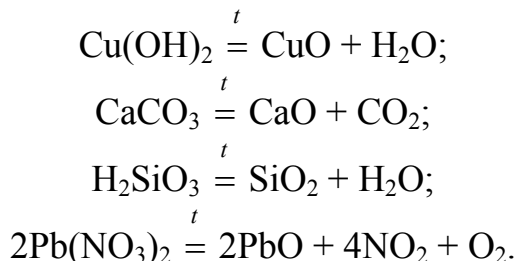


Получение оксидов.

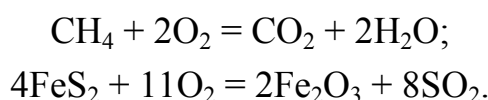
1. Окисление простого вещества кислородом, как правило, при нагревании:



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 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 (NaOH , CuOH);
- многокислотные (Ca(OH)_2 , Al(OH)_3).

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

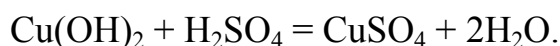
Химические свойства оснований.

1. Отношение к **индикаторам**.

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

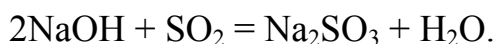
2. Взаимодействие с **кислотами**.

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



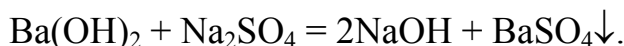
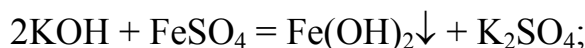
3. Взаимодействие с **кислотными оксидами** (т. е. ангидридами кислот).

Основания взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием соли и воды:



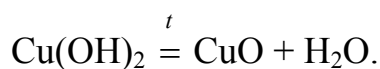
4. Взаимодействие с *солями*.

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.

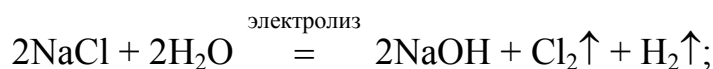
Большинство оснований при нагревании разлагаются на оксид и воду:



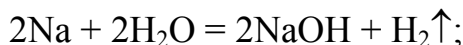
Получение оснований.

1. Растворимые основания получают:

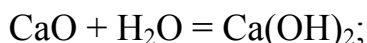
а) электролизом водных растворов солей:



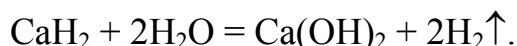
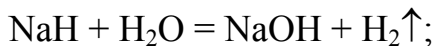
б) взаимодействием наиболее активных (щелочных и щелочноземельных) металлов с водой:



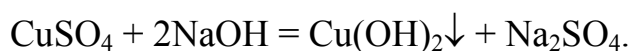
в) взаимодействием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



г) взаимодействием гидридов активных металлов с водой:

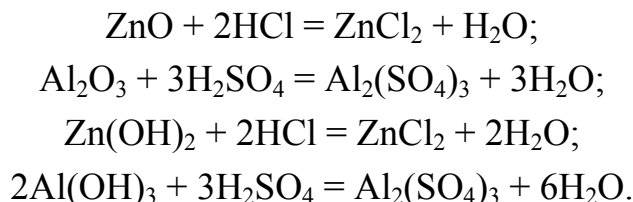


2. Нерастворимые основания получают действием растворимого основания на раствор соли:

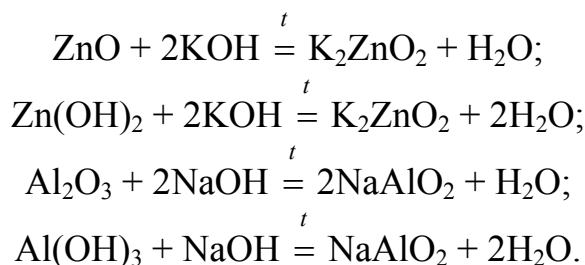


Амфотерные оксиды и гидроксиды. *Амфотерными* называют оксиды и гидроксиды, проявляющие как основные, так и кислотные свойства, т. е. реагирующие соответственно как с кислотами, так и со щелочами. Амфотерному оксиду соответствует амфотерный гидроксид.

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

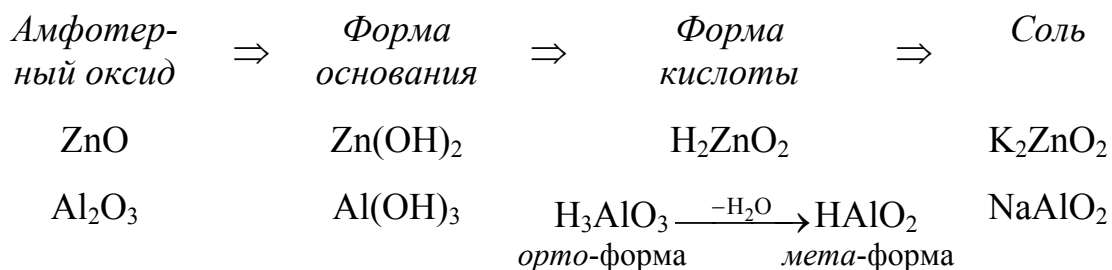


Проявляя кислотные свойства, они реагируют со щелочами, также образуя соль и воду, например при сплавлении:



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. 1.

Наиболее часто встречающиеся кислоты и соответствующие им соли

Название кислоты	Формула	Анион кислотного остатка	Название средней соли
Фтороводородная	HF	F ⁻	Фторид
Хлороводородная (соляная)	HCl	Cl ⁻	Хлорид
Хлорная	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Перхлорат
Иодоводородная	HI	I ⁻	Иодид
Серная	H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	Сульфат
Сернистая	H ₂ SO ₃	SO ₃ ²⁻	Сульфит
Сероводородная	H ₂ S	S ²⁻	Сульфид
Азотная	HNO ₃	NO ₃ ⁻	Нитрат
Азотистая	HNO ₂	NO ₂ ⁻	Нитрит
Метафосфорная	HPO ₃	PO ₃ ⁻	Метафосфат
Ортофосфорная (фосфорная)	H ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	Ортофосфат (фосфат)
Угльная	H ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	Карбонат
Кремниевая	H ₂ SiO ₃	SiO ₃ ²⁻	Силикат
Марганцевая	HMnO ₄	MnO ₄ ⁻	Перманганат
Хромовая	H ₂ CrO ₄	CrO ₄ ²⁻	Хромат
Двухромовая	H ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Дихромат
Циановодородная (синильная)	HCN	CN ⁻	Цианид
Уксусная	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	Ацетат

Классификация кислот:

- одноосновные (HCl, HNO₃);
- многоосновные (H₂SO₃, H₃PO₄).

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

По содержанию кислорода различают:

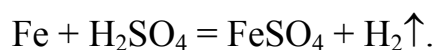
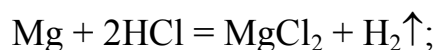
- бескислородные кислоты (HCl, H₂S, HCN);
- кислородсодержащие кислоты (HNO₃, H₂SO₄, H₃AsO₄).

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:

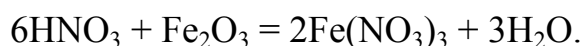
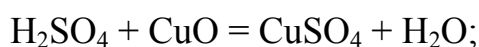


Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, могут замещать атомы водорода в кислотах, при этом образуется соль и выделяется водород, причем металл окисляется до низшей устойчивой в водной среде степени окисления (например, железо – до Fe^{2+}).

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

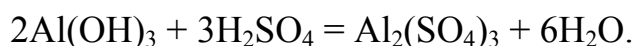
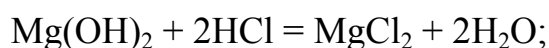
3. Взаимодействие с *оксидами*.

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



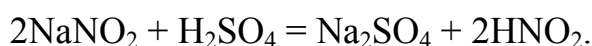
4. Взаимодействие с *основаниями*.

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

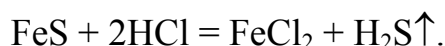
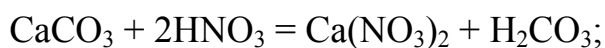
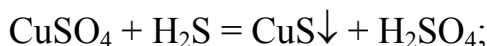


5. Взаимодействие с *солями*.

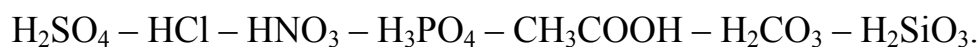
Кислоты взаимодействуют с солями, образуя новые кислоты (иногда их ангидриды) и новые соли. Реакции кислот с солями могут происходить при определенных условиях. Например, сильные кислоты (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и др.) вытесняют в процессе взаимодействия с солями более слабые кислоты (HNO_2 , H_2CO_3 , H_2S и др.):



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

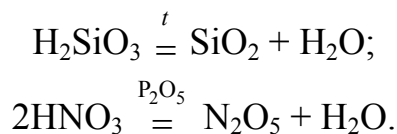


По способности вытеснять другие кислоты из их солей кислоты можно расположить в ряд:



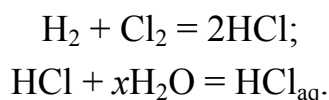
6. *Разложение* кислот.

Кислородсодержащие кислоты могут разлагаться при нагревании или действии на них осушителей (P_2O_5) на оксид и воду:

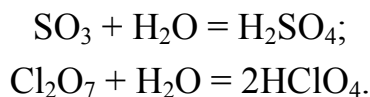


Получение кислот.

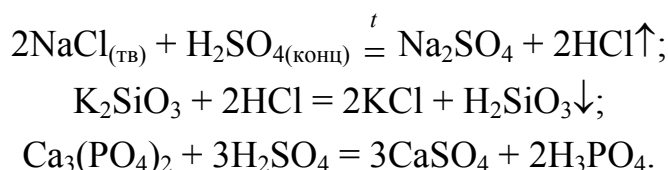
1. Только для *бескислородных кислот*: реакция простого вещества с водородом, затем растворение полученного газа в воде:



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 (H_2S , HCl), или малорастворимой (H_2SiO_3), или слабой кислоты (H_3PO_4 , HNO_2 и др.):

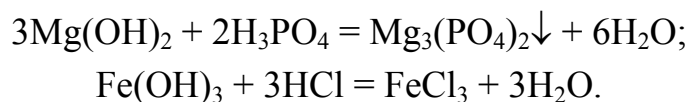


Соли. Соединения, состоящие из атомов металла и кислотного остатка, называются *солями*.

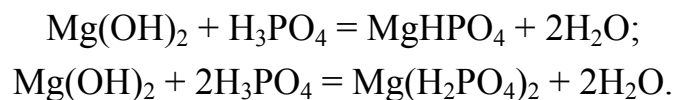
Классификация солей:

- средние, или нормальные (Na_2CO_3 , $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$);
- кислые ($NaHCO_3$, $K_2H_2P_2O_7$, $Ca(H_2PO_4)_2$);
- основные ($ZnOHCl$, $(CuOH)_2CO_3$, $[Fe(OH)_2]_2SO_4$);
- комплексные ($Na[Al(OH)_4]$, $K_3[Fe(CN)_6]$).

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

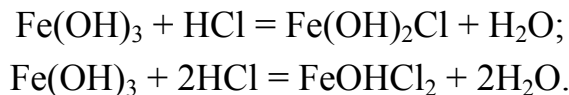


Кислые соли – соли, полученные вследствие неполного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла:



Кислые соли могут образовывать только многоосновные кислоты (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_4 и т. д.).

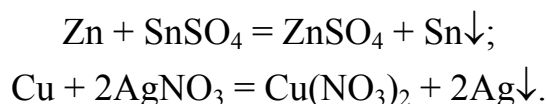
Основные соли – соли, полученные в результате неполного замещения гидроксогрупп OH^- в основании на кислотные остатки:



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.).

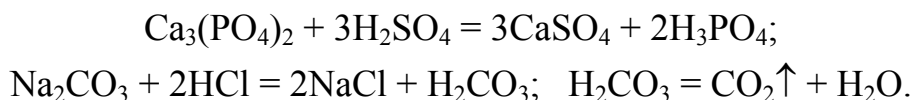
Химические свойства солей.

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

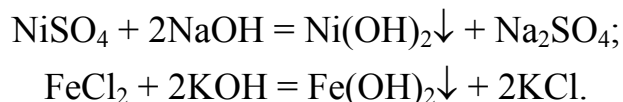


Металлы, расположенные в ряду напряжений левее, могут вытеснять металлы, расположенные в этом ряду правее, из растворов их солей, в результате чего образуется соль более активного металла и осадок менее активного металла.

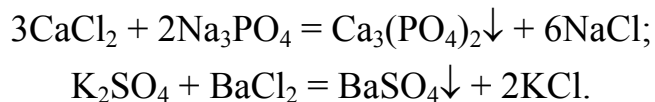
2. Взаимодействие **кислот с солями**:



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 образуя-

щихся 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:



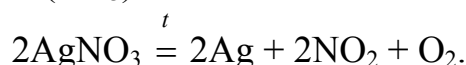
Если же оксид неустойчив, то образуется металл:



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



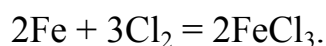
Нитраты других металлов разлагаются до оксидов (если последние устойчивы при нагревании) или до металла (если оксиды неустойчивы). Например:



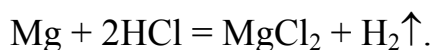
Получение солей.

Средние соли можно получать, используя следующие реакции:

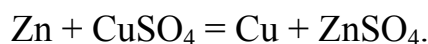
1. Синтез из простых веществ (реакция соединения металла и неметалла):



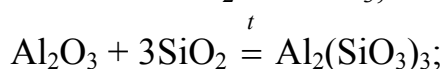
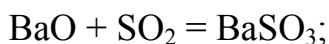
2. Действие кислоты на металл:

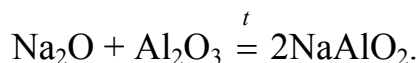


3. Действие металла, стоящего левее в ряду напряжений, на соль металла, находящегося в этом ряду правее:

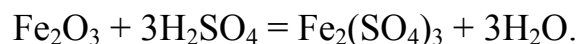
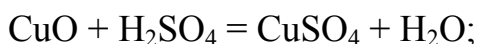


4. Реакция соединения оксидов:

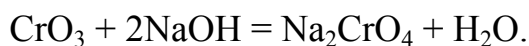
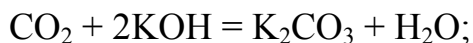




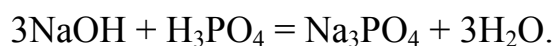
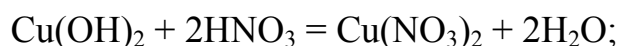
5. Действие кислоты на основной или амфотерный оксид:



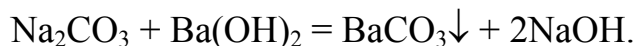
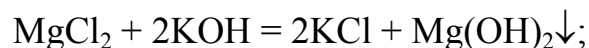
6. Действие кислотного оксида на основание:



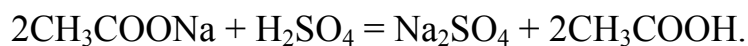
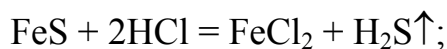
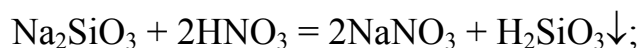
7. Реакция нейтрализации между кислотой и основанием:



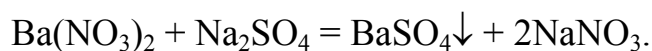
8. Реакция обмена между растворимой солью и растворимым основанием:



9. Реакция обмена между кислотой и солью:



10. Реакция обмена между растворимыми солями:



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.

3.1. Типы химических реакций

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: $Zn + S = ZnS$; $Na_2O + H_2O = 2NaOH$;
- б) разложения: $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$; $CaCO_3 = CaO + CO_2$;
- в) замещения: $Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$;
- г) обмена: $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$.

2. По агрегатному состоянию реагентов и продуктов реакции различают:

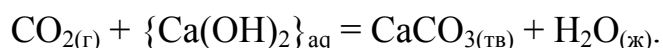
а) газофазные реакции: $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$;

б) жидкофазные реакции: $\{\text{NaOH}\}_{\text{ақ}} + \{\text{HCl}\}_{\text{ақ}} = \{\text{NaCl}\}_{\text{ақ}} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;

в) твердофазные реакции: $\text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{SiO}_{2(\text{тв})} = \text{CaSiO}_{3(\text{тв})}$.

В вышеприведенных реакциях агрегатное состояние вещества записывается в скобках: (г) – газ, (ж) – жидкость, (тв) – твердая фаза. Иногда агрегатное состояние вещества указывают скобками: круглыми () – газ; фигурными { } – жидкость; квадратными [] – твердую фазу.

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;

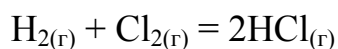
б) эндотермические – поглощающие тепло (охлаждающие окружающую среду).

Природа тепловых эффектов будет рассмотрена далее в разделе «Энергетика химических процессов».

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**.

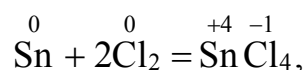
В зависимости от того, по какому признаку классифицируется химическое превращение, одна и та же реакция может быть отнесена к различным типам. Например, реакция синтеза хлороводорода



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

3.2. 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, F^- формально обладает признаками восстановителя (низшая возможная степень окисления), но тогда в процессе окисления должен получиться 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 (F_2 , Cl_2 , 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 (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.), а в минимальных – восстановителями (NH_3 , H_2S , HCl и др.).

Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями (NaNO_2 , H_2O_2 , H_2SO_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.

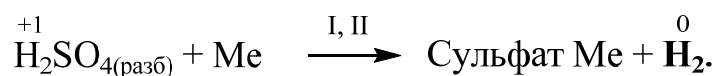
Для упрощения работы по прогнозированию результатов ОВР и написанию реакций соответствующего типа рассмотрим далее основные окислители и восстановители, а также некоторые продукты их превращений.

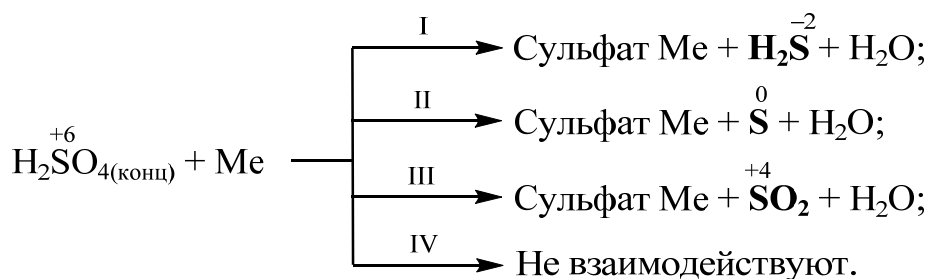
В частности, особенности взаимодействия металлов и неметаллов (восстановителей) с кислотами (окислителями) могут быть представлены в виде схем.

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:

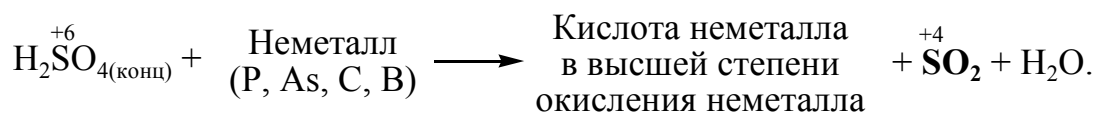




Римские цифры на схеме показывают активность металла в ряду напряжений.

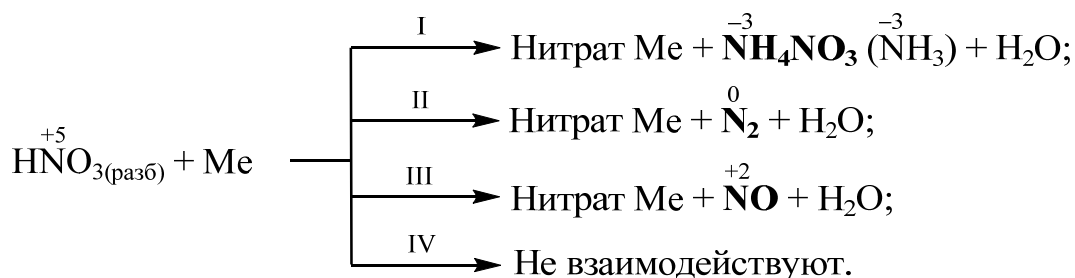
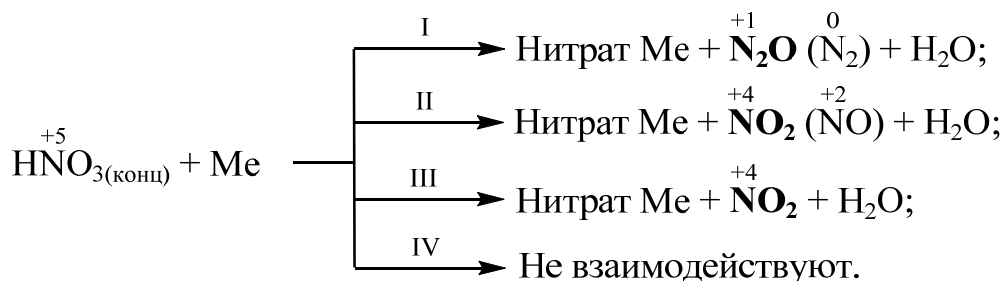
Исключением из приведенной схемы являются **Al, Cr, Fe**, которые не реагируют без нагревания с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ ввиду пассивации.

Некоторые *неметаллы* взаимодействуют с концентрированной серной кислотой, при этом они восстанавливают ее до SO_2 :



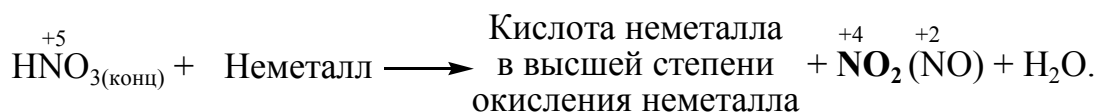
P окисляется до H_3PO_4 ; As – до H_3AsO_4 ; B – до H_3BO_3 ; C – до H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$).

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

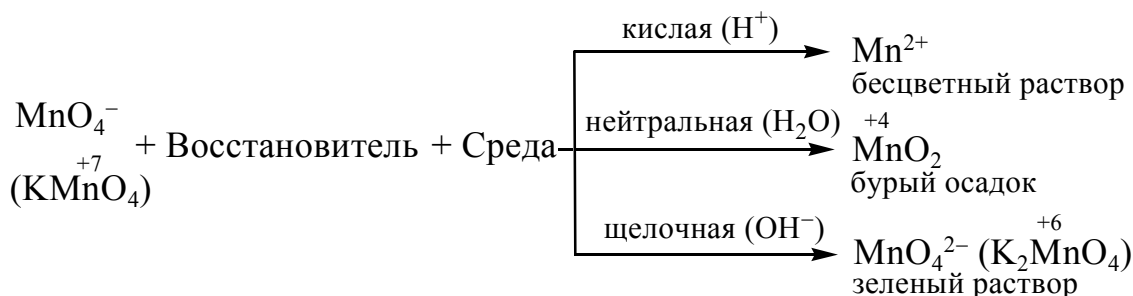


Так же, как и для концентрированной серной кислоты, металлы **Al, Cr, Fe** не реагируют без нагревания с $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ по причине пассивации.

Неметаллы восстанавливают концентрированную азотную кислоту до NO_2 или NO , при этом сами окисляются, как правило, до своей кислоты в высшей степени окисления:



Окислительные свойства перманганата калия. При взаимодействии 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 K_2CrO_4 степень окисления хрома понижается с +6 до +3 в соответствии с представленными ниже схемами:

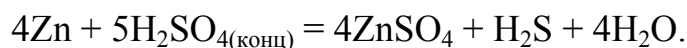


При составлении схем окислительно-восстановительных реакций вначале следует найти среди исходных веществ элемент-окислитель и элемент-восстановитель, пользуясь вышеприведенными схемами.

Например, при взаимодействии Zn и концентрированной H_2SO_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:



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

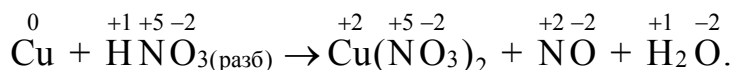
Для расстановки стехиометрических коэффициентов в рассматриваемых уравнениях ОВР применяли *метод электронного баланса*.

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.

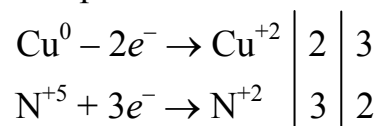
Рассмотрим метод на примере окисления меди разбавленной азотной кислотой по следующей схеме:



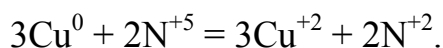
Для определения стехиометрических коэффициентов необходимо знать степень окисления каждого атома:



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:

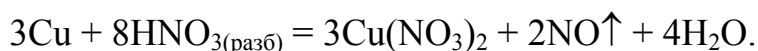


Поскольку число отданных и принятых электронов должно быть равным, вводят дополнительные множители. Эти множители подбираются по правилу нахождения наименьшего общего кратного и представляют собой стехиометрические коэффициенты при окислителе и восстановителе. С учетом этих коэффициентов суммарное уравнение 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 подсчетом числа атомов кислорода в правой и левой части уравнения.

Для расстановки коэффициентов в реакциях, протекающих в растворах, используется **ионно-электронный баланс** – метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между реальными частицами в растворе с учетом характера среды.

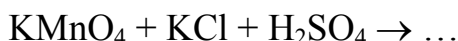
Для уравнивания кислорода в ионно-молекулярных полуреакциях используют молекулы H_2O , катионы H^+ в кислой среде, гидроксид-ионы OH^- в щелочной среде.

Правило кислой среды: в ту часть полуреакции, в которой не хватает кислорода, на каждый недостающий кислород добавляется по одной молекуле H_2O , а в противоположную часть – необходимое для уравнивания водорода число катионов H^+ .

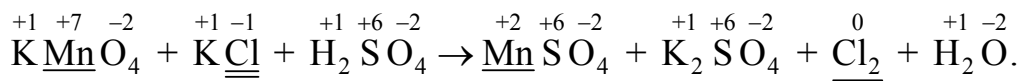
Правило щелочной среды: в ту часть полуреакции, в которой не хватает кислорода, на каждый недостающий кислород добавляется по два гидроксид-иона OH^- , а в противоположную часть – необходимое для уравнивания водорода число молекул H_2O .

В **нейтральной среде** в зависимости от продуктов реакции используется или правило кислой среды, или правило щелочной среды.

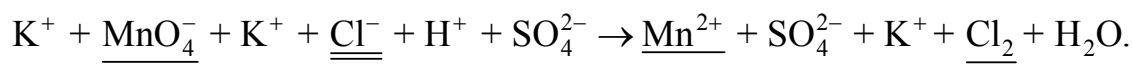
Рассмотрим пример расстановки коэффициентов этим методом для реакции



1. Записывают схему реакции с указанием степеней окисления элементов и выделяют элементы, которые изменили свои степени окисления:



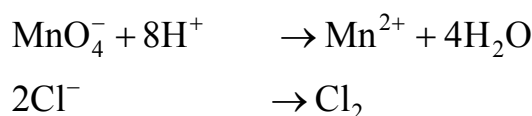
2. Приводят эту схему в ионно-молекулярной форме, чтобы определить реальные частицы, существующие в растворе:



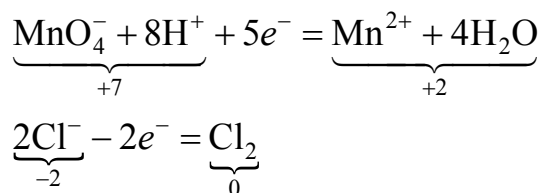
3. Выделяют частицы, в состав которых входят элементы, изменяющие свои степени окисления:



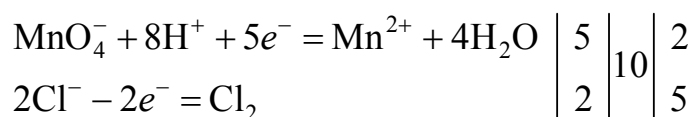
4. Чтобы получить полуреакции, следует соблюдать баланс по числу атомов каждого элемента. Поскольку в данном примере среда кислая, для уравнивания полуреакций пользуются правилом кислой среды. В первой полуреакции в правой части не хватает четырех атомов кислорода, следовательно, в эту часть записывают четыре молекулы воды. Для баланса по водороду в левую часть добавляют восемь катионов водорода. Во второй полуреакции уравнивают только число атомов хлора:



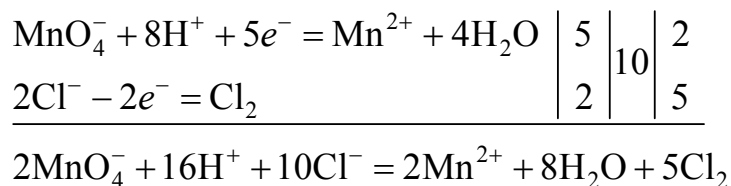
5. Определяют суммарные заряды в левых и правых частях полуреакций и добавлением или вычитанием электронов уравнивают полуреакции по зарядам:



6. Устанавливают дополнительные множители для окислителя и восстановителя на основании того, что число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем:



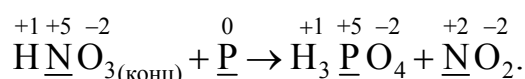
7. Первую полуреакцию умножают на 2, вторую – на 5 и складывают правые и левые части полуреакций, в результате чего получают суммарное ионно-молекулярное уравнение реакции:



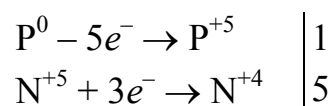
8. Записывают окончательное уравнение в молекулярной форме:
 $2\text{KMnO}_4 + 10\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2 + 6\text{K}_2\text{SO}_4$.

Пример 1. Запишите уравнение реакции взаимодействия концентрированной азотной кислоты с фосфором и уравняйте электронным и ионно-электронным способом.

Решение. Фосфор (неметалл) восстанавливает $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ до NO_2 , а сам окисляется до кислоты в максимальной степени окисления (H_3PO_4):



Электронный баланс:

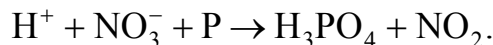


Окончательное уравнение:

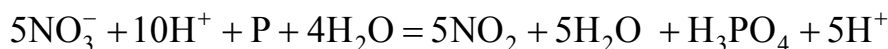
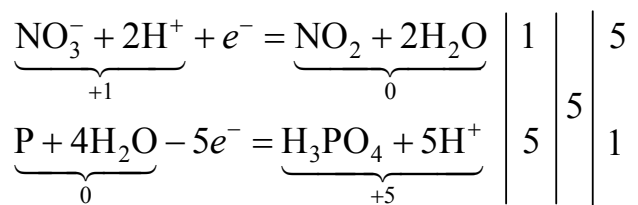


Ионно-электронный баланс:

Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записываем полуреакции, как описано выше:



Приводим подобные и получаем сокращенное уравнение:



Окончательное уравнение в молекулярной форме имеет вид



Пример 2. Запишите уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с нитритом натрия в присутствии гидроксида калия.

Уравняйте ионно-электронным способом, укажите окислитель и восстановитель. Каковы внешние признаки протекающей реакции?

Решение. Окислителем является KMnO_4 , поскольку имеет в своем составе атом Mn^{+7} , находящийся в максимальной степени окисления. NaNO_2 – восстановитель, так как у атома азота промежуточная степень окисления +3. KOH является средой. В щелочной среде ион MnO_4^- (Mn^{+7}) восстанавливается до MnO_4^{2-} (Mn^{+6}). Анион NO_2^- (N^{+3}) будет окисляться до NO_3^- (N^{+5}). Схема реакции имеет вид

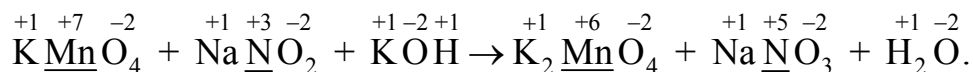
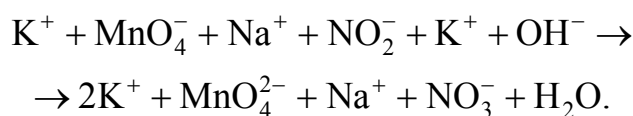
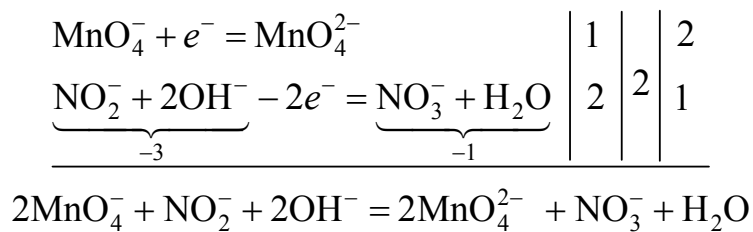


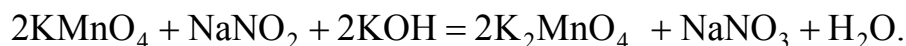
Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записываем полуреакции, используя правило щелочной среды:



Окончательное уравнение в молекулярной форме имеет следующий вид:



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в изумрудно-зеленый раствор K_2MnO_4 .

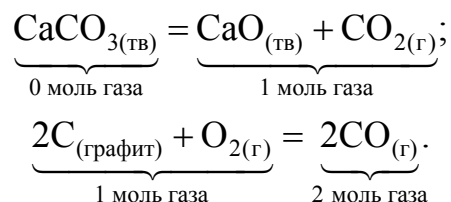
ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Совокупность исходных веществ и продуктов химической реакции называется химической системой.

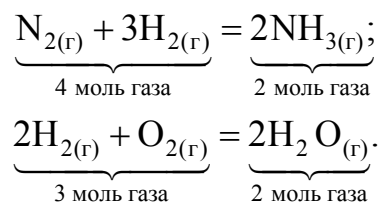
Система – это тело или группа тел, которые отделены от окружающей среды действительной или условной границей раздела.

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 повышению давления при $V = \text{const}$ или объема при $p = \text{const}$ в закрытой системе:



Уменьшение количества газообразных веществ снижает давление в системе при $V = \text{const}$ и уменьшает объем системы при $p = \text{const}$:



Некоторые реакции протекают с выделением теплоты, некоторые – с поглощением. Итак, 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 процессов, называется термохимией.

В соответствии с *законом сохранения и превращения энергии (первое начало термодинамики)* теплота Q , подведенная к закрытой системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU 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:

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

Теплота, выделяемая или поглощаемая химической системой в ходе реакции при постоянном объеме, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U,$$

поскольку изменение объема $\Delta V = 0$.

Теплота, выделяемая или поглощаемая химической системой в ходе реакции при постоянном давлении, является следствием изменения ее внутренней энергии и совершения ею работы против внешних сил:

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

где $U + pV = H$ – теплосодержание системы, или *энтальпия*; ΔH – изменение энтальпии системы. Энтальпия так же, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы.

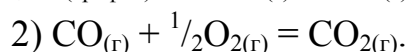
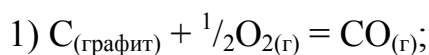
Если энтальпия системы увеличилась ($\Delta H > 0$), значит, система отобрала теплоту у окружающей среды (охладила ее). Реакция с *поглощением теплоты* называется **эндотермической**.

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

Количество выделившейся или поглощенной теплоты в процессе зависит от массы веществ, взятых для проведения процесса. *Тепловой эффект химической реакции* – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате одного пробега реакции*.

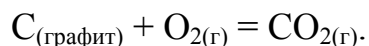
Тепловой эффект химической реакции можно рассчитать, опираясь на основной закон термохимии – **закон Гесса**: тепловой эффект химической реакции зависит от природы и состояния реагентов и продуктов реакции и не зависит от пути перехода между ними.

Например, реакция образования углекислого газа при сгорании графита может проходить в две стадии. На первой стадии образуется угарный газ CO, который далее окисляется кислородом до CO₂:



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 графита до CO₂:



Величины тепловых эффектов химических реакций рассчитывают для стандартных состояний веществ, которые участвуют в процессе. В качестве стандартного состояния для вещества принимают состояние чистого вещества, находящегося при давлении 101,325 кПа.

В основе расчетов лежит понятие **стандартной энтальпии образования вещества из простых веществ** $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ – 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 стандартной теплотой образования вещества.

* Один пробег реакции означает, что в ходе реакции превращается количество молей реагирующих веществ, равное стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Стандартные теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю. Если элемент образует несколько простых веществ, то за нуль принимается стандартная теплота образования наиболее устойчивого простого вещества при данной температуре. Например,

$$\Delta H_{f,298,C(\text{графит})}^{\circ} = 0, \quad \text{но} \quad \Delta H_{f,298,C(\text{алмаз})}^{\circ} = 2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298,O_2(r)}^{\circ} = 0, \quad \text{но} \quad \Delta H_{f,298,O_3(r)}^{\circ} = 142,3 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартные теплоты образования веществ приводятся в справочных таблицах. Значение стандартной теплоты образования может служить одним из признаков устойчивости соединения при стандартных условиях. Чем меньше теплота образования (чем больше теплоты выделяется при образовании вещества), тем оно устойчивей.

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

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i = \text{продукты}} n_i \Delta H_{f,298}^{\circ}(i) - \sum_{j = \text{исх. в-ва}} n_j \Delta H_{f,298}^{\circ}(j).$$

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.

Для органических веществ в термодимических таблицах часто приводят **стандартные теплоты (энтальпии) сгорания** веществ $\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}$: тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества газообразным кислородом O_2 с образованием газообразного CO_2 , жидкой воды и других веществ. В этом случае для расчета теплового эффекта реакции используют **второе следствие из закона Гесса**: стандартный тепловой эффект реакции равен сумме стандартных теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы стандартных теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

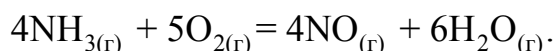
$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i = \text{исх. в-ва}} n_i \Delta H_{\text{сгор}, 298}^{\circ}(i) - \sum_{j = \text{продукты}} n_j \Delta H_{\text{сгор}, 298}^{\circ}(j).$$

При расчетах по этой формуле учитывают, что теплоты сгорания газообразного CO_2 и жидкой воды равны нулю.

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



Пример 1. Вычислите тепловой эффект реакции горения аммиака при стандартных условиях:



Напишите термохимическое уравнение реакции.

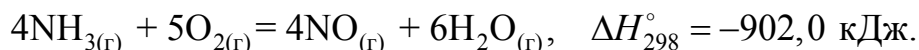
Решение. Записываем табличные значения теплот образования исходных веществ и продуктов реакции под формулами веществ в уравнении реакции:

$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$				
$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$, кДж/моль	-45,9	0	91,3	-241,8

Рассчитываем тепловой эффект реакции, используя первое следствие из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \left(4\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{NO}) + 6\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \right) - \\ &\quad - \left(4\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{NH}_3) + 5\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{O}_2) \right) = \\ &= (4 \cdot 91,3 + 6 \cdot (-241,8)) - (4 \cdot (-45,9) + 5 \cdot 0) = -902,0 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Термохимическое уравнение реакции будет иметь вид



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

Ответ. Тепловой эффект реакции горения аммиака при стандартных условиях равен $-902,0$ кДж.

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. Энтропия системы является мерой хаоса в системе.

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

Согласно *третьему началу термодинамики* (постулату Планка), при стремлении абсолютной температуры к нулю ($T = 0$ К) энтропия идеального кристалла стремится к нулю ($S \rightarrow 0$). При абсолютном нуле температуры прекращается всякое движение частиц вещества, так что мы имеем абсолютно упорядоченную систему, для которой энтропия равна нулю. С повышением температуры частицы начинают участвовать сначала во вращательных движениях, затем – в колебательных движениях, а при достаточно высокой температуре, когда вещество переходит в газообразное состояние, частицы совершают поступательное движение. Полная энтропия системы как мера хаоса складывается из всех видов движения частиц:

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

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

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{\text{газ}}$$

Таким образом, наибольшей энтропией характеризуются газы, а наименьшей – твердые тела.

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

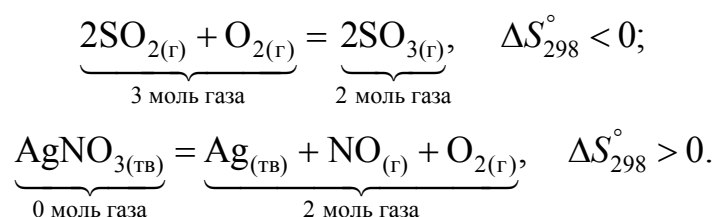
Изменение энтропий веществ в химической реакции называется изменением энтропии химической реакции ΔS_{298}° , Дж/К (для стандартных условий).

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 равно сумме абсолютных стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом суммы абсолютных стандартных энтропий исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_{i = \text{продукты}} n_i S_{298}^{\circ}(i) - \sum_{j = \text{исх. в-ва}} n_j S_{298}^{\circ}(j).$$

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 ΔH , тем вероятнее процесс);
- 2) изменение энтропии (чем больше ΔS , 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 самопроизвольное протекание данной реакции термодинамически невозможно.

Поскольку энтальпия и энтропия зависят от температуры значительно меньше, чем энергия Гиббса, то для расчета энергии Гиббса

химической реакции при температуре T можно использовать следующее приближенное соотношение:

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ.$$

Для расчета ΔG_T° и последующей оценки термодинамической вероятности процесса следует:

- записать уравнение реакции 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}° веществ;
- найти ΔH_{298}° и ΔS_{298}° ;
- рассчитать ΔG_T° , приняв размерность температуры – К.

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.

Расчет изменения энергии Гиббса химической реакции при стандартной температуре можно произвести аналогично расчетам теплового эффекта реакции и изменения энтропии химической реакции: изменение энергии Гиббса химической реакции равно сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum_{i = \text{продукты}} n_i \Delta G_{f,298}^\circ(i) - \sum_{j = \text{исх. в-ва}} n_j \Delta G_{f,298}^\circ(j).$$

Термодинамическая вероятность самопроизвольного протекания процесса может меняться при изменении температуры (рис. 1).

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

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

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

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

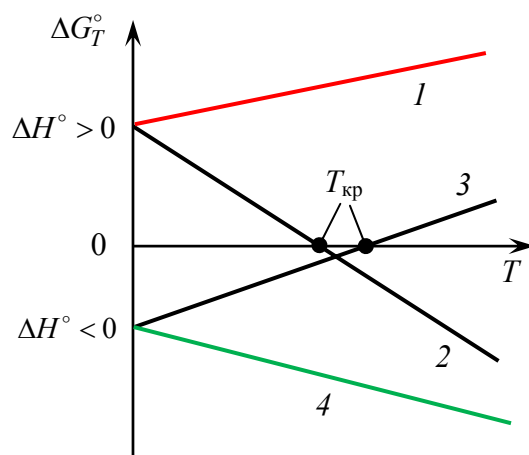
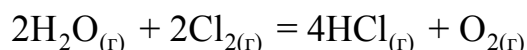


Рис. 1. Возможный ход зависимости $\Delta G_T^\circ = f(T)$

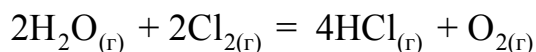
Пример 2. Определите, возможна ли реакция взаимодействия водяного пара с хлором:



а) при стандартной температуре; б) при 1000 К. Найдите температуру, при которой реакция становится термодинамически возможной.

Решение.

а) для установления термодинамической возможности протекания реакции при стандартных условиях нужно вычислить энергию Гиббса реакции при температуре 298 К. Рассчитываем энергию Гиббса, используя табличные значения энергий Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции:



$\Delta G_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	-228,6	0	-95,3	0
--------------------------------------	--------	---	-------	---

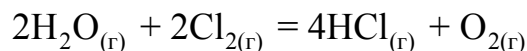
Вычисляем энергию Гиббса реакции при 298 К по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= (4\Delta G_{f, 298}^\circ(\text{HCl}) + \Delta G_{f, 298}^\circ(\text{O}_2)) - \\ &\quad - (2\Delta G_{f, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta G_{f, 298}^\circ(\text{Cl}_2)) = \\ &= (4 \cdot (-95,3) + 0) - (2 \cdot (-228,6) + 2 \cdot 0) = 76,0 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_{298}^\circ > 0$, то при стандартной температуре реакция термодинамически невозможна;

б) для определения термодинамической возможности протекания реакции при 1000 К нужно найти энергию Гиббса реакции при этой температуре. Ее можно вычислить по уравнению, используя значения

энтальпии и энтропии реакции при стандартной температуре. Записываем табличные значения стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий исходных веществ и продуктов реакции под формулами веществ в уравнении реакции:



$\Delta H_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	-241,8	0	-92,3	0
S_{298}° , Дж/(моль · К)	188,8	223,1	186,9	205,2

Рассчитываем энтальпию реакции при 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= \left(4\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{HCl}) + \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{O}_2)\right) - \\ &\quad - \left(2\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{Cl}_2)\right) = \\ &= (4 \cdot (-92,3) + 0) - (2 \cdot (-241,8) + 2 \cdot 0) = 114,4 \text{ кДж} = 114\,400 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Вычисляем энтропию реакции при 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= \left(4S_{298}^\circ(\text{HCl}) + S_{298}^\circ(\text{O}_2)\right) - \left(2S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2S_{298}^\circ(\text{Cl}_2)\right) = \\ &= (4 \cdot 186,9 + 205,2) - (2 \cdot 188,8 + 2 \cdot 223,1) = 129,0 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Находим энергию Гиббса реакции при 1000 К:

$$\Delta G_{1000}^\circ \approx 114\,400 - 1000 \cdot 129,0 = -14\,600 \text{ Дж}.$$

Поскольку $\Delta G_{1000}^\circ < 0$, значит, при температуре 1000 К реакция термодинамически возможна;

в) для определения температуры, при которой реакция становится термодинамически возможной, используем условие

$$\Delta G_T^\circ < 0,$$

или

$$\Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ < 0;$$

$$\text{откуда } T > \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ} = \frac{114\,400}{129,0} = 886,8 \text{ К}.$$

Ответ. а) при стандартных условиях реакция термодинамически невозможна; б) при температуре 1000 К – термодинамически возможна; в) температура, при которой реакция становится термодинамически возможной, равна 886,8 К.

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.

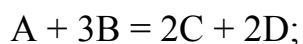
Средняя скорость гомогенной реакции – изменение количества реагирующего вещества в единице объема в единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_k - C_n}{t_k - t_n},$$

где Δn – изменение числа молей вещества, моль; V – объем реакционной смеси, л; Δt – время реакции, с; ΔC – изменение концентрации, моль/л; C_k , C_n – концентрации реагирующего вещества в конечный t_k и начальный t_n период времени. Эта формула дает среднее значение скорости реакции за период времени между t_n и t_k .

Принято, что скорость реакции всегда положительна, поэтому в случае, когда ΔC – изменение концентрации исходного вещества (оно расходуется, $C_k < C_n$ и $\Delta C < 0$), перед дробью необходим знак «–», для продуктов реакции – знак «+».

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



$$v = kC_A C_B^3,$$

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.

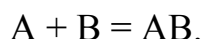
Величина константы скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия (или отсутствия) катализаторов или ингибиторов. Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

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

где k_0 – частотный фактор (предэкспоненциальный множитель), 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) при данной температуре, 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 ($\Delta G^\circ < 0$) 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 активации комплекса E_{a1} велика (кривая 1 на рис. 2). Катализатор К изменяет строение переходного комплекса ($A \cdots K \cdots B$), при этом энергия активации E_{a2} понижается (кривая 2 на рис. 2). 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 – это вещества, которые не расходуются в ходе химической реакции, но влияют на ее скорость: катализаторы ускоряют реакцию, ингибиторы, напротив, замедляют ее.

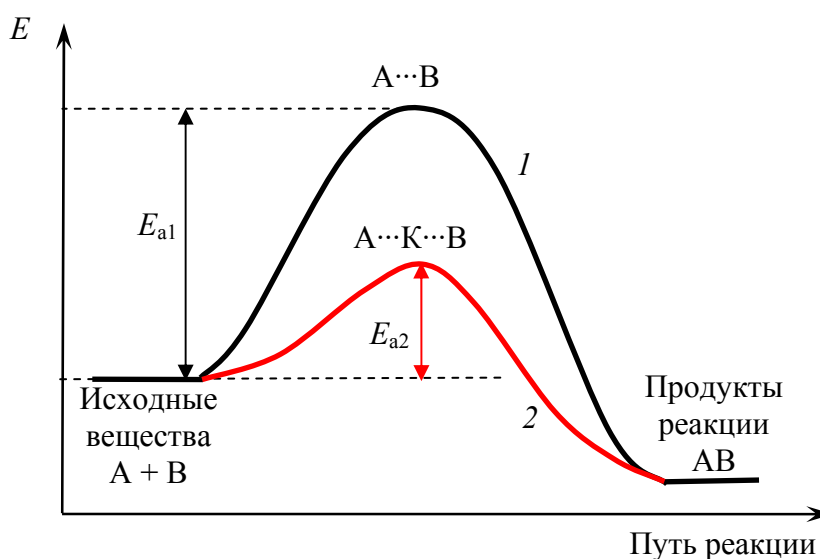


Рис. 2. Влияние катализатора К на энергию активации реакции $A + B = AB$

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.

Существуют *ценные реакции*, протекающие с участием активных частиц – атомов, ионов или радикалов, обладающих неспаренными электронами и проявляющими вследствие этого большую актив-

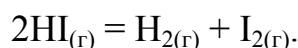
ность. Активные частицы появляются на первой стадии реакции – при зарождении цепей – под действием света (фотоиницируемые реакции), повышенных температур (термоиницируемые реакции), при воздействии специальных веществ – инициаторов, легко распадающихся с образованием свободных радикалов. На следующей стадии – развития цепи – протекают процессы, в которых из одной активной частицы образуются одна или более активных частиц. Энергия активации отдельных стадий цепных реакций обычно в десятки раз меньше, чем энергия активации межмолекулярных реакций, что способствует протеканию цепных реакций с большой скоростью и даже со взрывом.

Химические превращения с цепным механизмом реакции распространены в химии газообразных веществ. Типичным примером таких реакций может служить взаимодействие водорода с хлором на свету. Смесь этих двух газов в темноте может очень долго существовать, не реагируя. Если же данную смесь импульсно осветить ярким светом, то произойдет взрыв и образуется хлороводород.

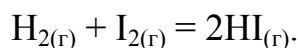
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

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

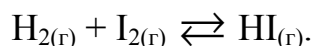
Большинство химических реакций *обратимы*. Это такие реакции, продукты которых могут реагировать друг с другом с образованием исходных веществ в тех же условиях, в которых они получены. Например, иодоводород HI нагрели в закрытом сосуде до 500°C. При этом 24% его количества распадется на молекулы иода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



Двусторонняя стрелка подчеркивает возможность протекания реакции как в прямом, так и в обратном направлении.

Рассмотрим поведение смеси H_2 и I_2 . В начальный момент времени скорость прямой реакции \bar{v} максимальна:

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

а скорость обратной реакции \bar{v} 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. 3). 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*.

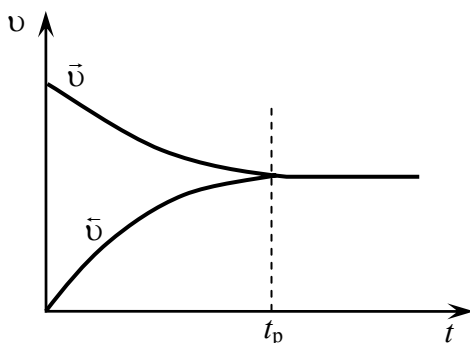
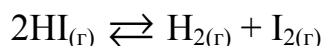


Рис. 3. Изменение скорости прямой и обратной реакций обратимого процесса во времени

Для рассмотренной выше системы



в состоянии равновесия

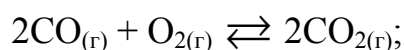
$$\bar{v} = \bar{v};$$

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

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

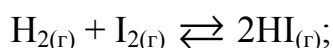
$$K_C = \frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}.$$

В общем случае константа химического равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, и концентрации возведены в степени, равные 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 равновесные парциальные давления p , атм, реагирующих веществ:



$$K_P = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}.$$

Для гетерогенных реакций в выражение константы равновесия не включаются концентрации (парциальные давления) твердых веществ:



$$K_P = p_{\text{CO}_2}.$$

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:

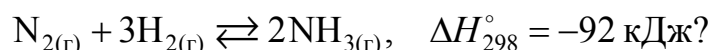
– *давление* P (при $T = \text{const}$): повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа;

– 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 продукты была максимальной.

Пример 1. Какими изменениями температуры, давления и концентрации N_2 можно повысить выход продуктов в системе



Решение. Для того чтобы увеличить выход продуктов, нужно так изменить температуру, давление и концентрацию 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 четыре 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. H_2 – исходное вещество и расходуется при протекании прямой реакции, следовательно, для смещения равновесия вправо концентрацию H_2 нужно увеличить.

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

Ниже приведены примеры вычисления равновесных концентраций веществ, констант равновесия и исходных (начальных) концентраций веществ в начальный момент времени. Равновесные концентрации веществ обозначим символом C , исходные концентрации – C_0 , а изменения концентраций веществ к моменту наступления равновесия – ΔC . При решении задач предполагаем, что объем системы

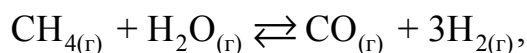
постоянен и, значит, количества веществ пропорциональны их молярным концентрациям (C). Поэтому для упрощения рассуждений можно принять, что объем системы равен 1 л, тогда количества веществ численно равны концентрациям. Равновесные концентрации продуктов реакции и ΔC исходных веществ будут пропорциональны стехиометрическим коэффициентам соответствующих веществ в уравнении реакции. C , C_0 и ΔC исходных веществ реакции связаны соотношением

$$C_0 = C + \Delta C,$$

а для продуктов реакции – уравнением

$$C = C_0 + \Delta C.$$

Пример 2. Найдите равновесные концентрации CH_4 , H_2O и H_2 в системе



если начальные концентрации CH_4 и H_2O равны 0,1 и 0,2 моль/л соответственно, продукты реакции отсутствуют, а равновесная концентрация CO составляет 0,08 моль/л. Определите константу равновесия K_C .

Дано:

$$C_0(\text{CH}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C_0(\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{CO}) = 0,08 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{CH}_4), C(\text{H}_2\text{O}), C(\text{H}_2), K_C - ?$$

Решение. По условию задачи к моменту наступления равновесия образовалось 0,08 моль CO . Составляем пропорцию, согласно коэффициентам в уравнении реакции:

при образовании 1 моль CO	образуется 3 моль H_2
при образовании 0,08 моль CO	–//– x моль H_2

$$x = \frac{0,08 \cdot 3}{1} = 0,24 \text{ моль,} \quad \text{или} \quad C(\text{H}_2) = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Аналогично находим ΔC для CH_4 и H_2O :

на образование 1 моль CO	расходуется	1 моль CH_4
на образование 0,08 моль CO	–//–	x моль CH_4

$$x = \frac{0,08 \cdot 1}{1} = 0,08 \text{ моль,} \quad \text{или} \quad \Delta C(\text{CH}_4) = 0,08 \text{ моль/л;}$$

на образование 1 моль CO	расходуется	1 моль H_2O
на образование 0,08 моль CO	–//–	x моль H_2O

$$x = \frac{0,08 \cdot 1}{1} = 0,08 \text{ моль,} \quad \text{или} \quad \Delta C(\text{H}_2\text{O}) = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Тогда равновесные концентрации исходных веществ ($C = C_0 - \Delta C$) составляют:

$$C(\text{CH}_4) = 0,1 - 0,08 = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}_2\text{O}) = 0,2 - 0,08 = 0,12 \text{ моль/л}.$$

Если коэффициенты в уравнении реакции невелики, то вычисления C и ΔC часто проводят в уме и представляют их в форме таблицы:

$$\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$$

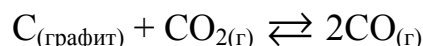
C_0	0,1	0,2	0	0
ΔC	0,08	0,08	0,08	0,24
C	0,02	0,12	0,08	0,24

Константа равновесия рассматриваемой реакции будет равна:

$$K_C = \frac{C(\text{CO})C^3(\text{H}_2)}{C(\text{CH}_4)C(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,08 \cdot (0,24)^3}{0,02 \cdot 0,12} = 0,4608.$$

Ответ. $C(\text{CH}_4) = 0,02$ моль/л; $C(\text{H}_2\text{O}) = 0,12$ моль/л; $C(\text{H}_2) = 0,24$ моль/л; $K_C = 0,4608$.

Пример 3. При некоторой температуре константа равновесия реакции



равна 0,1. Найдите равновесные концентрации CO_2 и CO в системе, если исходная концентрация CO_2 составляет 0,01 моль/л, а CO в системе отсутствует и графит взят в избытке.

Решение. Поскольку коэффициенты реакции невелики, представим вычисление значений C и ΔC в табличной форме. Принимаем, что к моменту наступления равновесия прореагировало x моль CO_2 , т. е. $\Delta C(\text{CO}_2) = x$ моль/л, тогда $\Delta C(\text{CO}) = 2x$ в соответствии со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции:

$$C_{(\text{графит})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})}$$

C_0	–	0,01	0
ΔC	–	x	$2x$
C	–	$0,01 - x$	$2x$

Поскольку содержание твердых веществ в системе не оказывает влияния на химическое равновесие и концентрации веществ в твердом

состоянии не входят в выражение константы равновесия, то для графита в таблице не приведено значений.

Записываем выражение константы равновесия для рассматриваемой реакции:

$$K_C = \frac{C^2(\text{CO})}{C(\text{CO}_2)}.$$

Из этого выражения находим x :

$$0,1 = \frac{(2x)^2}{0,01 - x};$$

$$4x^2 + 0,1x - 0,001 = 0;$$

$$D = 0,01 + 4 \cdot 4 \cdot 0,001 = 0,026;$$

$$x_1 = \frac{-0,1 - \sqrt{0,026}}{2 \cdot 4} = -0,0327 \text{ (не подходит);}$$

$$x_2 = \frac{-0,1 + \sqrt{0,026}}{2 \cdot 4} = 0,00766 \text{ (подходит).}$$

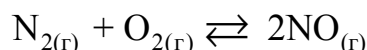
Следовательно, равновесные концентрации веществ будут равны:

$$C(\text{CO}_2) = 0,01 - 0,00766 = 0,00234 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{CO}) = 2 \cdot 0,00766 = 0,01532 \text{ моль/л.}$$

Ответ. $C(\text{CO}_2) = 0,00234$ моль/л; $C(\text{CO}) = 0,01532$ моль/л.

Пример 4. Исходные концентрации N_2 и O_2 в системе



равны 0,03 и 0,01 моль/л соответственно, а NO в системе отсутствовал. К моменту наступления равновесия в реакцию вступило 5% N_2 . Определите равновесные концентрации веществ в системе и константу равновесия.

Решение. Вычисляем количество N_2 , вступившего в реакцию:

0,03 моль N_2	–	100%
x моль N_2	–	5%

$$x = \frac{0,03 \cdot 5}{100} = 0,0015 \text{ моль,} \quad \text{или} \quad \Delta C(\text{N}_2) = 0,0015 \text{ моль/л.}$$

Представляем значения C и ΔC в табличном виде:

$$\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{r})}$$

C_0	0,03	0,01	0
ΔC	0,0015	0,0015	$2 \cdot 0,0015$
C	$0,03 - 0,0015$	$0,01 - 0,0015$	$2 \cdot 0,0015$

Равновесные концентрации веществ будут равны:

$$C(\text{N}_2) = 0,0285 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{O}_2) = 0,0085 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{NO}) = 0,003 \text{ моль/л}.$$

Константа равновесия данной реакции составит:

$$K_C = \frac{C^2(\text{NO})}{C(\text{N}_2)C(\text{O}_2)} = \frac{(0,003)^2}{0,0285 \cdot 0,0085} = 0,0372.$$

Ответ. $K_C = 0,0372$.

Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции связано с константой равновесия реакции уравнением

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

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T – температура реакции, К; K_p – константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления.

Если в последнем уравнении перейти от натурального логарифма к десятичному и подставить постоянную R , то получим уравнение

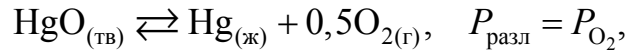
$$\Delta G_T^\circ = -8,31T \cdot 2,303 \lg K_p = -19,14T \lg K_p.$$

При $\Delta G^\circ \ll 0$ $K_p \gg 1$ и в состоянии равновесия в системе будут присутствовать в основном только продукты реакции.

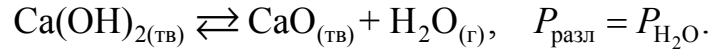
При $\Delta G^\circ \gg 0$ $K_p \ll 1$ и в состоянии равновесия в системе будут присутствовать преимущественно исходные реагенты.

При $\Delta G^\circ = 0$ система изначально находится в состоянии химического равновесия.

Последнее уравнение используется для вычисления константы равновесия реакции и давления разложения вещества. **Давление разложения** вещества $P_{\text{разл}}$ – это равновесное давление газообразных продуктов обратимой реакции разложения вещества. Например, для реакции



а для реакции



Пример 5. Рассчитайте давление разложения PbO_2 по реакции



при температуре 200°C . Определите температуру, при которой давление разложения будет равно 1 атм.

Решение.

а) давление разложения для данной реакции будет равно равновесному давлению кислорода:

$$P_{\text{разл}} = P_{\text{O}_2}.$$

Выражение константы равновесия для данной реакции имеет следующий вид:

$$K_P = P_{\text{O}_2}^{0,5}.$$

Из последнего уравнения находим давление кислорода:

$$P_{\text{O}_2} = K_P^2.$$

Константу равновесия K_P можно определить, зная энергию Гиббса реакции при данной температуре. Переводим температуру из градусов Цельсия в Кельвины:

$$T = 273 + 200 = 473 \text{ К}.$$

Вычисляем энергию Гиббса реакции при 473 К:



$\Delta H_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	-277,4	-219,0	0
S_{298}° , Дж/(моль · К)	68,6	66,5	205,2

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{PbO}) + 0,5\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{O}_2)) - \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{PbO}_2) = \\ &= (-219,0 + 0,5 \cdot 0) - (-277,4) = 58,4 \text{ кДж} = 58\,400 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= (S_{298}^\circ(\text{PbO}) + 0,5S_{298}^\circ(\text{O}_2)) - S_{298}^\circ(\text{PbO}_2) = \\ &= (66,5 + 0,5 \cdot 205,2) - 68,6 = 100,5 \text{ Дж/К}; \end{aligned}$$

$$\Delta G_{473}^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = 58\,400 - 473 \cdot 100,5 = 10\,863,5 \text{ Дж.}$$

Используя уравнение, связывающее энергию Гиббса с константой равновесия, находим десятичный логарифм константы равновесия:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{19,14T} = -\frac{10\,863,5}{19,14 \cdot 473} = -1,2000$$

(расчет $\lg K_p$ проводится до 4-го знака после запятой).

Константа равновесия будет равна:

$$K_p = 10^{-1,2000} = 6,31 \cdot 10^{-2}.$$

Зная K_p , вычисляем давление разложения:

$$P_{\text{разл}} = P_{\text{O}_2} = K_p^2 = (6,31 \cdot 10^{-2})^2 = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ атм;}$$

б) определяем температуру, при которой давление разложения составит 1 атм. Задача решается в обратной последовательности:

$$P_{\text{разл}} = 1 \text{ атм;}$$

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{разл}} = 1 \text{ атм;}$$

$$K_p = P_{\text{O}_2}^{0,5} = 1^{0,5} = 1;$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_p = -RT \ln 1 = -RT \cdot 0 = 0;$$

$$\Delta G_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = 0;$$

$$T = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}} = \frac{58\,400}{100,5} = 581 \text{ К.}$$

Ответ. а) $P_{\text{разл}} = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ атм;}$ б) $T = 581 \text{ К.}$

РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА 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).

В зависимости от концентрации растворы могут быть:

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

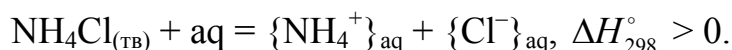
– насыщенные: концентрация вещества равна его растворимости, установлено равновесие между твердой фазой вещества и его раствором;

– 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.

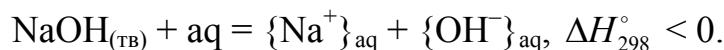
Концентрация насыщенного раствора служит мерой растворимости вещества. Для водных растворов принято следующее: если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество называют хорошо растворимым (обозначение (Р) в таблице растворимости); если растворяется менее 1 г вещества – малорастворимым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

Растворение – сложный физико-химический процесс, в котором происходит взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества.

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:



Количественный состав растворов выражается разными способами.

1. **Массовая доля растворенного вещества** $\omega(X)$ – безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества к массе раствора:

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

или

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%,$$

где $m(X)$ – масса вещества X в растворе; $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора.

Массовая доля выражается в процентах или долях единицы.

Например, форма записи «раствор NaCl с массовой долей $\omega(\text{NaCl}) = 10\%$ » означает, что 10 г NaCl содержится в 100 г раствора. Масса воды в нем равна 90 г.

2. **Молярная концентрация** $C(X)$ – это концентрация, которая показывает число молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Например, форма записи $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5$ моль/л или 1,5 М H_2SO_4 означает, что 1,5 моль H_2SO_4 содержится в 1 л раствора. Молярная концентрация рассчитывается по формуле

$$C(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X)V},$$

где $C(X)$ – молярная концентрация растворенного вещества X , моль/л; $n(X)$ – количество растворенного вещества X , моль; V – объем раствора, л; $m(X)$ – масса растворенного вещества, г; $M(X)$ – молярная масса вещества, г/моль.

3. **Молярная концентрация эквивалента*** (нормальная концентрация) $C((1/z^*)X)$ или C_N – это концентрация, которая показывает количество вещества эквивалента, содержащегося в 1 л раствора. Например, форма записи 0,5 н. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $C(1/2\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,5$ моль/л означает, что в 1 л раствора содержится 0,5 моль эквивалентов $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Нормальная концентрация вычисляется по формуле

$$C((1/z^*)X) = \frac{n((1/z^*)X)}{V} = \frac{m(X)}{M((1/z^*)X)V},$$

где $n((1/z^*)X)$ – количество вещества эквивалента, моль; V – объем раствора, л; $m(X)$ – масса растворенного вещества; $M((1/z^*)X)$ – молярная масса эквивалента, г/моль; z^* – число эквивалентности[†]. Число эквивалентности для соли в общем случае равно произведению числа атомов металла в формуле соли на валентность металла. Например, для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $z^* = 2 \cdot 3 = 6$.

4. **Моляльная концентрация** $b(X)$ – это концентрация, которая показывает число молей растворенного вещества, содержащегося в 1 кг растворителя. Форма записи 2 м NaOH означает, что 2 моль NaOH содержится в 1 кг растворителя (например, воды).

Моляльная концентрация рассчитывается как

$$b(X) = \frac{n(X)}{m_{\text{растворителя}}},$$

где $b(X)$ – моляльная концентрация раствора, моль/кг; $n(X)$ – число молей растворенного вещества, моль; $m_{\text{растворителя}}$ – масса растворителя, кг.

* Эквивалент представляет собой условную частицу вещества, в z^* раз меньшую формульной единицы вещества.

† Число эквивалентности – число ионов водорода или электронов, которое в данной реакции эквивалентно одной формульной единице вещества.

5. **Молярная доля** растворенного вещества x – отношение химического количества вещества X к общему числу молей всех веществ в растворе:

$$x(X) = \frac{n(X)}{\sum n_i},$$

где $n(X)$ – количество вещества X в растворе, моль; n_i – количество вещества каждого компонента раствора, моль.

Молярная доля выражается в долях единицы или процентах.

Переход от молярной к нормальной концентрации. Молярная и нормальная концентрации одного и того же вещества либо равны ($z^* = 1$), либо молярная концентрация меньше нормальной во столько раз, во сколько молярная масса эквивалента меньше молярной массы вещества.

Для перехода от молярной концентрации к нормальной можно использовать следующие соотношения:

$$C\left(\left(\frac{1}{z^*}\right)X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\left(\frac{1}{z^*}\right)X\right)V}; \quad M\left(\left(\frac{1}{z^*}\right)X\right) = \frac{1}{z^*}M(X).$$

Сделав подстановку, получим:

$$C(X) = \frac{z^* m(X)}{M(X)V} \text{ – молярная концентрация.}$$

Отсюда имеем:

$$C\left(\left(\frac{1}{z^*}\right)X\right) = z^* C(X); \quad C(X) = \frac{1}{z^*} C\left(\left(\frac{1}{z^*}\right)X\right).$$

Пример 1. Вычислите молярную и нормальную концентрации 10%-ного раствора CuSO_4 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,10$ г/мл).

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

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)V}.$$

Рассчитываем массу сульфата меди в определенном объеме раствора. Удобно выбрать объем 1 л. Масса 1 л (1000 мл) 10%-ного раствора CuSO_4 равна:

$$m_{\text{р-ра}} = \rho_{\text{р-ра}} V = 1,1 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1100 \text{ г.}$$

Определяем массу CuSO_4 , содержащуюся в 1100 г 10%-ного раствора:

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

Число эквивалентности сульфата меди равно 2, поэтому

$$M(1/2\text{CuSO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{CuSO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 159,6 = 79,8 \text{ г/моль.}$$

Зная массу CuSO_4 , содержащуюся в 1 л 10%-ного раствора, а также молярную массу и молярную массу эквивалента соли, вычисляем молярную и нормальную концентрации раствора:

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

$$C(1/2\text{CuSO}_4) = \frac{110}{79,8 \cdot 1} = 1,378 \text{ моль/л.}$$

Ответ. $C(\text{CuSO}_4) = 0,689$ моль/л; $C(1/2\text{CuSO}_4) = 1,378$ 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 л 3 М раствора H_3PO_4 ?

Решение. Рассчитываем массу H_3PO_4 в 0,5 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 $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$.

Определяем, какая масса раствора H_3PO_4 с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$ содержит 147 г фосфорной кислоты:

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

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

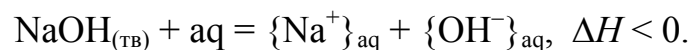
Зная плотность раствора, находим его объем:

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

Ответ. $V = 99,4 \text{ см}^3$.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

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 – отношение числа продиссоциировавших молекул $N_{\text{дис}}$ к общему числу молекул, перешедших в раствор $N_{\text{общ}}$:

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

где ΔC – 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 α – степень диссоциации; ν_i – стехиометрический коэффициент иона в уравнении диссоциации; C_0 – исходная концентрация электролита, моль/л.

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 десяти щелочных и щелочно-земельных металлов (*s*-элементы ПСХЭ без Be и Mg);

– некоторые кислоты: HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, HClO₃, H₂CrO₄, H₂SO₄ и т. п. *);

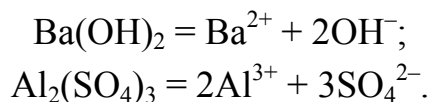
Все остальные электролиты (кислоты, основания) – слабые.

С позиции теории электролитической диссоциации основания – это электролиты, диссоциирующие в водных растворах с отщеплением анионов одного вида – анионов гидроксила (ОН⁻); кислоты – с отщеплением катионов одного вида – катионов водорода (H⁺).

Сильные электролиты диссоциируют практически необратимо и полностью распадаются на ионы:



* 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 ($N_{\text{O}} - N_{\text{H}} \geq 2$), например HClO₄, H₂SO₄ и др.

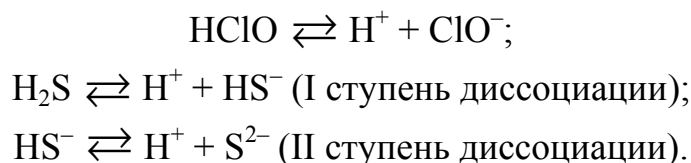


В расчетах степень диссоциации сильных электролитов принимают равной единице и концентрацию иона, образовавшегося в результате процесса диссоциации, вычисляют по формуле

$$C_i = \nu_i C_0,$$

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

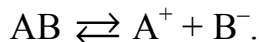
Слабые электролиты диссоциируют обратимо и ступенчато:



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

$$C_i = \alpha C_0.$$

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**.

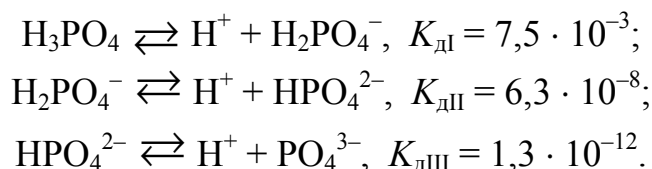
Константа диссоциации – характеристическая величина каждого электролита. Экспериментально определенные величины K_d слабых электролитов приводятся в справочниках и позволяют рассчитать степень диссоциации и концентрацию ионов в растворах слабых электролитов. Например, при $\alpha \ll 1$ знаменатель вышеприведенного выражения можно приравнять к единице, что упрощает дальнейшие расчеты:

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

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:



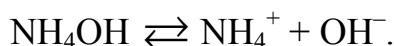
Следовательно, в отсутствие факторов, влияющих на равновесие диссоциации, диссоциация слабого электролита фактически протекает *только по первой ступени*:



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 NH_4OH устанавливается равновесие диссоциации:



Добавление к такому раствору сильного электролита NaOH (содержащего одноименные ионы 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.

Протекание реакций обмена в растворах электролитов обуславливается присутствующими в растворе ионами. Поэтому такие реакции выражают не только молекулярными уравнениями реакций, но и ионно-

молекулярными. **Реакция обмена в растворе** между двумя электролитами протекает в том случае, если выполняется хотя бы одно из следующих *условий*:

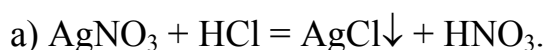
- 1) образование малорастворимого соединения (осадка);
- 2) образование малодиссоциирующего соединения (слабого электролита);
- 3) выделение газа.

При записи ионно-молекулярных уравнений реакций следует соблюдать следующие *правила*:

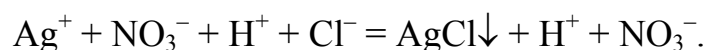
- сильные электролиты записывать в виде ионов;
- слабые электролиты (малодиссоциирующие соединения), а также малорастворимые электролиты и газы записывать в молекулярном виде.

Пример 1. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих при сливании растворов следующих веществ: а) HCl и AgNO₃; б) H₂SO₄ и KCN; в) HCl и Na₂CO₃.

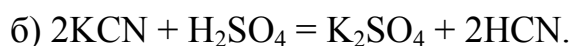
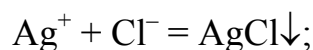
Решение.



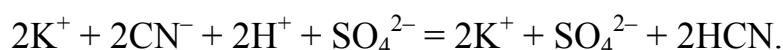
Образуется малорастворимое соединение – AgCl. Составляем ионно-молекулярное уравнение:



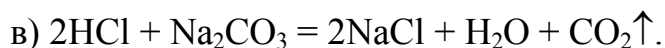
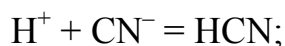
После сокращения ионов H⁺ и NO₃⁻ получаем:



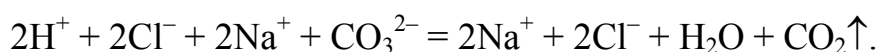
Образуется малодиссоциирующее соединение – HCN. Составляем ионно-молекулярное уравнение:



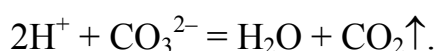
После сокращения ионов K⁺ и SO₄²⁻ имеем:



Образуется малодиссоциирующее соединение – H₂O и газ – CO₂. Составляем ионно-молекулярное уравнение:



После сокращения ионов Na⁺ и Cl⁻ получаем:



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



Константа равновесия этого процесса:

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

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:

$$C(\text{H}^+) = C(\text{OH}^-);$$

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

В присутствии соединений, повышающих концентрацию ионов водорода:

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

В присутствии соединений, увеличивающих концентрацию гидроксид-ионов:

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

Для характеристики кислотности среды ввели водородный показатель рН:

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

Существует также гидроксильный показатель рОН:

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

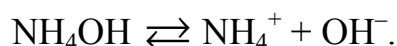
Для нейтральных сред $C(\text{H}^+) = 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} = 7$.

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 2. Рассчитайте pH 0,1 М NH_4OH .

Решение. Записываем уравнение диссоциации данного электролита. Поскольку NH_4OH – 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 OH^- , для расчета 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:

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

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

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

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

Ответ. $\text{pH} = 11,13$.

Пример 3. Вычислите pH 0,1 М H_2SO_4 .

Решение. Записываем уравнение диссоциации данного электролита. Так как H_2SO_4 – сильная кислота, ее молекулы диссоциируют необратимо, степень диссоциации $\alpha \cong 1$:



Поскольку в ходе диссоциации образовались ионы H^+ , для расчета 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. pH = 0,7.

Методы экспериментального определения кислотности среды:

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

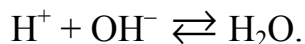
2) химические: например, при помощи индикаторов, меняющих окраску в зависимости от pH раствора.

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:



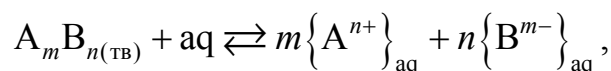
В нейтральном и кислом растворе равновесие смещено влево, свободных анионов практически нет, т. е. раствор не окрашен. При добавлении щелочи происходит связывание ионов водорода H^+ гидроксид-ионами OH^- с образованием малодиссоциирующего вещества – воды:



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.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. УСЛОВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА

Применение закона действующих масс к гетерогенной системе – насыщенному раствору малорастворимого электролита, находящегося в равновесии со своим осадком:



дает выражение константы равновесия, которая называется *произведением растворимости* (ПР):

$$\text{ПР} = K_C = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n.$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам при данных ионах при постоянной температуре, – величина постоянная.

Произведения растворимости малорастворимых электролитов при 25°C приводятся в справочниках. Зная ПР малорастворимого электролита, можно вычислить его растворимость S (моль/л или г/л).

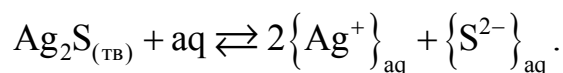
Произведение растворимости характеризует сравнительную растворимость однотипных веществ: чем больше ПР данного вещества, тем больше его растворимость. В соответствии с принципом Ле Шателье растворимость малорастворимого электролита уменьшается при добавлении в раствор хорошо растворимого электролита, содержащего одноименные ионы тем, которые присутствуют в растворе. Исключение составляют случаи образования комплексных соединений.

Если произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в растворе $ПС = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n$ меньше $ПР$, то осадок не образуется, в этом случае раствор является ненасыщенным. Если $ПС = ПР$, раствор становится насыщенным по отношению к данному малорастворимому соединению. Образование осадка происходит в том случае, когда произведение концентраций ионов в растворе больше $ПР$, т. е. **условие образования осадка** следующее:

$$C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n > ПР.$$

Пример 1. Рассчитайте концентрацию ионов серебра и сульфид-ионов в насыщенном растворе сульфида серебра. $ПР(Аg_2S) = 7,2 \cdot 10^{-50}$.

Решение. В насыщенном растворе $Аg_2S$ устанавливается равновесие:



Из уравнения следует, что в растворе концентрация ионов $Аg^+$ в 2 раза больше, чем ионов S^{2-} . Тогда, если $C_{Аg^+} = 2C_{S^{2-}}$, то

$$ПР(Аg_2S) = C_{Аg^+}^2 \cdot C_{S^{2-}} = (2C_{S^{2-}})^2 \cdot C_{S^{2-}} = 4C_{S^{2-}}^3.$$

Выражаем концентрацию ионов S^{2-} :

$$C_{S^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{ПР(Аg_2S)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,2 \cdot 10^{-50}}{4}} = \sqrt[3]{18 \cdot 10^{-51}} = 2,62 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

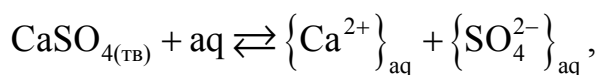
Тогда

$$C_{Аg^+} = 2,62 \cdot 10^{-17} \cdot 2 = 5,24 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

Ответ. $C_{Аg^+} = 5,24 \cdot 10^{-17}$ моль/л; $C_{S^{2-}} = 2,62 \cdot 10^{-17}$ моль/л.

Пример 2. Растворимость сульфата кальция при 25°C равна $0,955$ г/л. Определите величину $ПР(СаSO_4)$.

Решение. Записываем уравнение равновесия, устанавливающегося в растворе $СаSO_4$:



тогда

$$ПР(СаSO_4) = C_{Са^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}}.$$

Из уравнения диссоциации видно, что

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = S \quad (S - \text{растворимость CaSO}_4, \text{ моль/л}).$$

Выражаем растворимость соли в молях на литр:

$$S(\text{CaSO}_4) = \frac{0,955}{M(\text{CaSO}_4)} = \frac{0,955}{136} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

где $M(\text{CaSO}_4)$ – молярная масса CaSO_4 , г/моль.

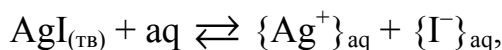
Тогда

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = S^2 = (7 \cdot 10^{-3})^2 = 4,9 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ. $\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = 4,9 \cdot 10^{-5}$.

Пример 3. Сравните растворимость иодида серебра в чистой воде и в 0,1 М растворе иодида калия. $\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,52 \cdot 10^{-17}$.

Решение. В насыщенном растворе AgI устанавливается равновесие:



$$\text{ПР}(\text{AgI}) = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-} = S^2 \quad (\text{где } S - \text{растворимость AgI}),$$

тогда растворимость иодида серебра в чистой воде составит:

$$S = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Увеличение концентрации иодид-ионов в растворе за счет присутствия иодида калия (сильный электролит) приведет к смещению равновесия влево, т. е. к уменьшению растворимости AgI .

Пусть равновесная концентрация ионов Ag^+ в растворе – x моль/л, равновесная концентрация ионов I^- будет складываться из концентрации ионов, образующихся при диссоциации иодида серебра, т. е. x моль/л, и ионов, образующихся при диссоциации иодида калия:



$$C_{\text{I}^-} = C_0 \alpha n = 0,1 \cdot 1 \cdot 1 = 0,1 \text{ моль/л},$$

тогда суммарная концентрация иодид-ионов составит $(0,1 + x)$ моль/л.

Выражение произведения растворимости запишется так:

$$\text{ПР}(\text{AgI}) = x(0,1 + x).$$

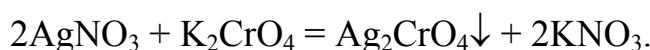
Поскольку $x \ll 0,1$, то данной величиной можно пренебречь в сумме и тогда получаем:

$$8,3 \cdot 10^{-17} = 0,1x \Rightarrow x = 8,3 \cdot 10^{-16}.$$

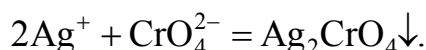
Ответ. Растворимость иодида серебра в 0,1 М растворе KI ($8,3 \cdot 10^{-16}$ моль/л) значительно меньше растворимости в чистой воде ($9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л).

Пример 4. Будет ли выпадать осадок при смешивании 1 л раствора нитрата серебра, молярная концентрация которого составляет 0,01 моль/л (0,01 М), и 2 л раствора хромата калия, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,02 моль/л (0,02 н.)? $PP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,12 \cdot 10^{-12}$.

Решение. При сливании растворов нитрата серебра и хромата калия в осадок может выпасть труднорастворимый хромат серебра:



В ионно-молекулярной форме:

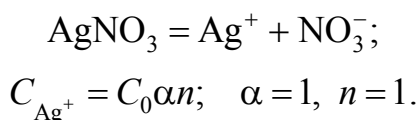


Условие образования осадка следующее:

$$PC = C_{\text{Ag}^+}^2 C_{\text{CrO}_4^{2-}} > PP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

Чтобы рассчитать ПС, нужно найти концентрации ионов серебра и хромат-ионов в растворе при смешивании. Для этого определяем молярные концентрации интересующих нас ионов в исходных растворах.

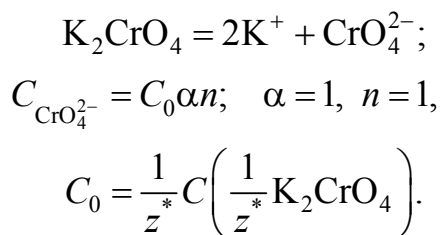
Ионы серебра в растворе появляются при электролитической диссоциации AgNO_3 :



Тогда

$$C_{\text{Ag}^+} = C_0 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Хромат-ионы появляются в растворе при электролитической диссоциации K_2CrO_4 :



Тогда

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

При сливании растворов объем раствора увеличивается, при этом концентрация каждого вещества снижается во столько раз, во сколько раз увеличивается объем раствора. В данном случае концентрации растворов нитрата серебра и хромата калия и концентрации ионов, участвующих в образовании хромата серебра, уменьшаются в 3 и 1,5 раза соответственно:

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{0,01}{3} = 0,0033 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.};$$

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{0,01}{1,5} = 0,0067 = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Находим произведение концентраций ионов:

$$\text{ПС} = C_{\text{Ag}^+}^2 C_{\text{CrO}_4^{2-}} = (3,3 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-3} = 72,96 \cdot 10^{-9} = 7,3 \cdot 10^{-8}.$$

Видно, что $\text{ПС} = 7,3 \cdot 10^{-8} > \text{ПР} = 1,12 \cdot 10^{-12}$, следовательно, осадок Ag_2CrO_4 будет выпадать.

Ответ. Осадок выпадет.

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.

Обменное взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называется *гидролизом солей*.

Гидролизу подвергаются растворимые соли, образованные:

- слабой кислотой и сильным основанием;
- слабым основанием и сильной кислотой;
- слабым основанием и слабой кислотой.

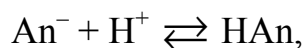
В водных растворах солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, таких как NaCl, K₂SO₄, Ba(NO₃)₂ и др., происходит диссоциация соли на ионы. При взаимодействии этих ионов с молекулами воды должны образоваться сильные кислоты и сильные основания. Последние, будучи сильными электролитами, полностью диссоциируют на ионы. Таким образом, рассматриваемые соли не подвергаются гидролизу, и, следовательно, рН их растворов имеет ту же величину, что и рН воды.

В гидролизе участвуют катионы слабого основания и анионы слабой кислоты, в большинстве случаев гидролиз – процесс обратимый, протекает ступенчато. Гидролиз приводит к изменению рН среды.

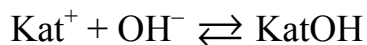
Сущность гидролиза можно понять на основании следующих представлений. Вода диссоциирует с образованием равных количеств ионов водорода и гидроксид-ионов:



поэтому реакция среды нейтральная. Однако если в воде присутствует ион, который частично связывает, например, ионы водорода с образованием слабого электролита:



то концентрация гидроксид-ионов, образующихся при диссоциации воды, будет превышать концентрацию ионов водорода. В результате среда приобретает щелочную реакцию. Понятно, что если с образованием слабого электролита реагирует катион, то из-за процесса



раствор приобретает кислую реакцию. В зависимости от того, какой ион вступает во взаимодействие с водой, различают случаи гидролиза по аниону, по катиону или по катиону и аниону.

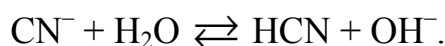
Уравнения реакций гидролиза составляют в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Ниже приводятся примеры гидролиза солей.

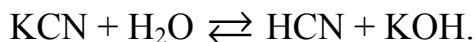
Пример 1. Рассмотрим гидролиз раствора цианида калия. Соль KCN образована сильным основанием KOH и слабой кислотой HCN. В растворе соль диссоциирует:



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:

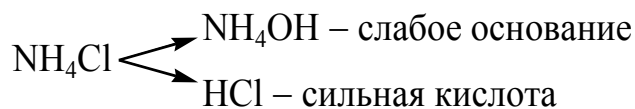


Учитывая, что в растворе присутствуют катионы калия (K^+), получаем уравнение гидролиза в молекулярной форме:

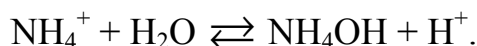


В растворе накапливаются ионы OH^- , следовательно, реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$.

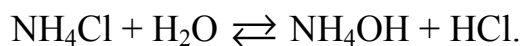
Пример 2. Гидролиз раствора соли хлорида аммония:



Гидролизу подвергается катион слабого основания:

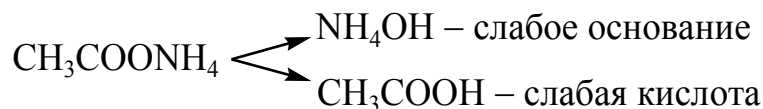


Поскольку в растворе присутствуют анионы Cl^- , уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид



В растворе накапливаются ионы H^+ , значит, реакция среды кислая, $\text{pH} < 7$.

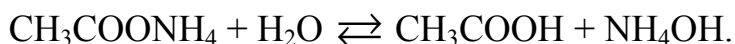
Пример 3. Гидролиз раствора соли ацетата аммония:



Гидролизу подвергаются катионы слабого основания и анионы слабой кислоты:

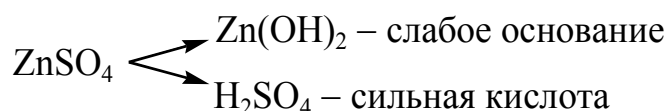


Уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид



Образуется два слабых электролита, реакция среды будет близка к нейтральной, $\text{pH} \approx 7$. Точнее реакция раствора определяется относительной силой этих слабых электролитов. Если как электролит сильнее кислота, то реакция раствора слабокислая; если же сильнее основание (более редкий случай), то реакция раствора слабощелочная.

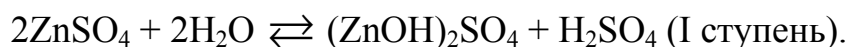
Пример 4. Гидролиз раствора сульфата цинка:



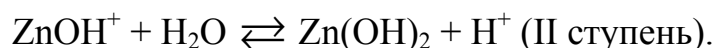
Гидролизу подвергается катион слабого основания:



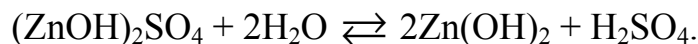
В данном случае катион многозарядный ($2+$), поэтому гидролиз протекает ступенчато, причем преимущественно гидролиз ZnSO_4 проходит по первой ступени, так как образуется наиболее устойчивая в водном растворе форма (ZnOH^+). Учитывая, что в растворе присутствуют анионы SO_4^{2-} , получаем уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Вторая ступень гидролиза возможна, но она протекает незначительно, так как образуется более диссоциированная форма $Zn(OH)_2$:

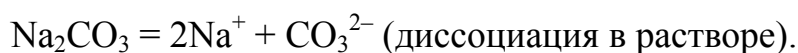
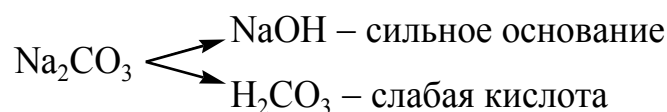


В молекулярной форме:



В растворе $ZnSO_4$ накапливаются ионы H^+ , следовательно, реакция среды кислая, $pH < 7$.

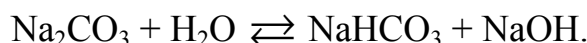
Пример 5. Гидролиз раствора карбоната натрия:



Гидролизу подвергается многозарядный анион слабой кислоты:



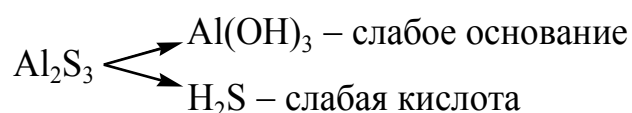
В молекулярной форме:



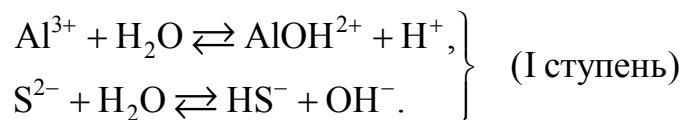
Вторая ступень протекает незначительно, поэтому можем ограничиться рассмотрением первой ступени гидролиза.

В растворе Na_2CO_3 накапливаются ионы OH^- , соответственно, реакция среды щелочная, $pH > 7$.

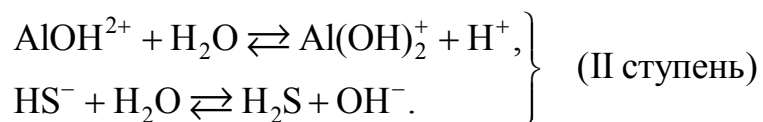
Пример 6. Гидролиз раствора сульфида алюминия:



Гидролизу подвергаются катионы слабого основания и анионы слабой кислоты:



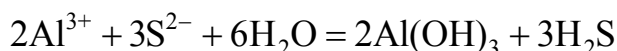
Образующиеся ионы H^+ и OH^- нейтрализуют друг друга, исчезновение этих ионов из сферы реакции в виде малодиссоциированной воды смещает оба равновесия вправо, что приводит к активизации следующей ступени гидролиза:



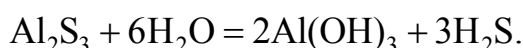
Из сказанного выше следует, что будет протекать и третья ступень гидролиза:



Суммарное ионно-молекулярное уравнение имеет вид



или в молекулярной форме:

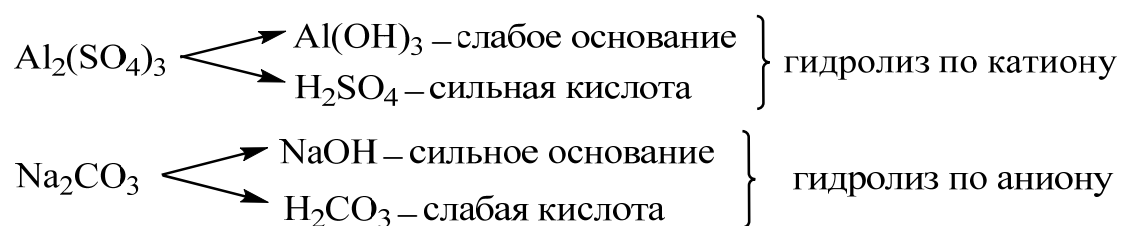
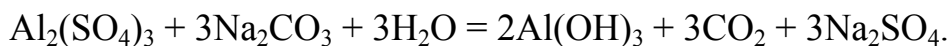


Сульфид алюминия в растворе полностью и необратимо гидролизуется с образованием нерастворимого гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ и слабой кислоты H_2S .

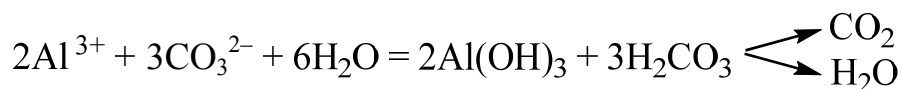
Совместный гидролиз двух солей. При сливании водных растворов двух солей, имеющих разную природу, т. е. одна образована слабой кислотой и сильным основанием, а другая – слабым основанием и сильной кислотой, происходит совместный гидролиз этих солей.

У одной соли гидролиз идет по аниону, у другой – по катиону. Образующиеся ионы OH^- и H^+ нейтрализуют друг друга, и равновесие каждой из ступеней гидролиза смещается вправо, т. е. гидролиз усиливается и в некоторых случаях идет до конца.

Рассмотрим гидролиз раствора солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 :



В ионно-молекулярной форме уравнение гидролиза имеет следующий вид:



Продуктами совместного гидролиза солей могут быть нерастворимые основания (или NH_4OH), слабые кислоты и соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами.

Количественные характеристики гидролиза. Количественными характеристиками процессов гидролиза являются степень гидролиза h и константа гидролиза K_r .

Степень гидролиза – отношение количества прогидролизованной соли к общему количеству соли в растворе:

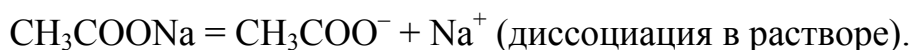
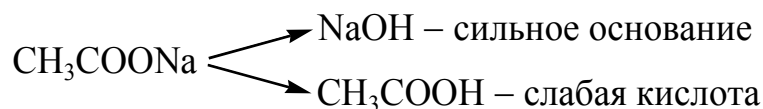
$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_0}.$$

Константа гидролиза – константа равновесия процесса гидролиза.

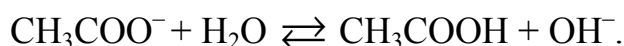
Выражение константы гидролиза в общем виде можно записать через ионное произведение воды и константу диссоциации образующегося слабого электролита:

$$K_r = \frac{K_w}{K(\text{слабого электролита})}.$$

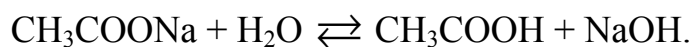
Рассмотрим гидролиз соли CH_3COONa :



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:



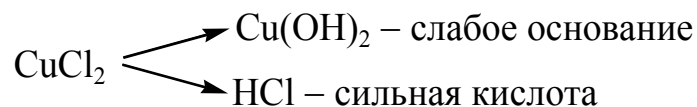
В молекулярной форме:

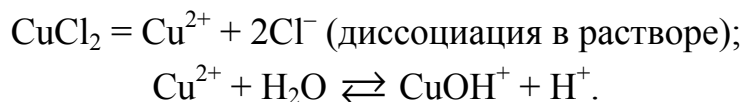


Выражение константы гидролиза имеет следующий вид:

$$K_r = \frac{K_w}{K(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Гидролиз соли CuCl_2 протекает по следующей схеме:



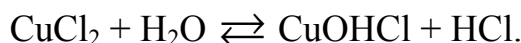


Гидролиз этой соли проходит преимущественно по первой ступени, и образующимся слабым электролитом является катион CuOH^+ .

Выражение константы гидролиза имеет следующий вид:

$$K_r = \frac{K_w}{K(\text{CuOH}^+)} = \frac{K_w}{K_2(\text{Cu}(\text{OH})_2)}.$$

В молекулярной форме уравнение гидролиза выглядит так:



Константу гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, можно записать следующим образом:

$$K_r = \frac{K_w}{K(\text{слабой кислоты})K(\text{слабого основания})}.$$

Степень гидролиза с константой гидролиза связана выражением

$$K_r = \frac{C_0 h^2}{1 - h}.$$

Для случая с малой степенью гидролиза ($h \ll 1$) получаем:

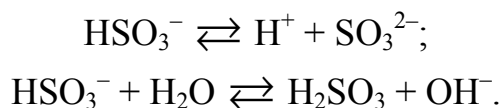
$$K_r = C_0 h^2,$$

или

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

Важной характеристикой процессов гидролиза является рН среды. Растворы средних солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями, имеют щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$), растворы средних солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, – кислую ($\text{pH} < 7$). Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием, характер среды определяется электролитом, у которого константа диссоциации больше.

Некоторые сложности возникают при определении реакции раствора кислых солей (KHSO_3 , NaH_2PO_4 и др.). В этом случае конкурируют между собой два разных процесса: диссоциация кислого кислотного остатка и гидролиз по этому остатку. Первый процесс сопровождается накоплением в растворе ионов водорода, а второй – образованием избыточных гидроксид-ионов:



Если диссоциация протекает эффективнее, чем гидролиз, то концентрация ионов водорода будет выше и реакция раствора – кислая.

В некоторых случаях необходимо рассчитать pH раствора. Концентрацию ионов, накапливающихся в растворе (H^+ или OH^-), находят по формуле

$$C_{\text{иона}} = C_0 h.$$

Если $K_r < 10^{-5}$, то для дальнейшего расчета можно воспользоваться следующими формулами:

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{C_0}},$$

тогда

$$C_{\text{иона}} = C_0 \sqrt{\frac{K_r}{C_0}},$$

или

$$C_{\text{иона}} = \sqrt{K_r C_0}.$$

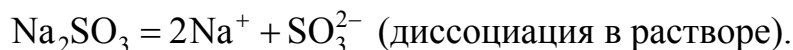
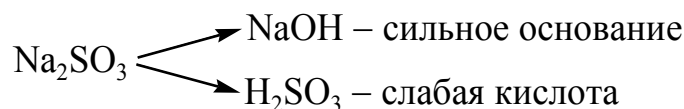
Зная C_{H^+} или C_{OH^-} , можно определить pH раствора.

Если $K_r > 10^{-5}$, то степень гидролиза находят из выражения

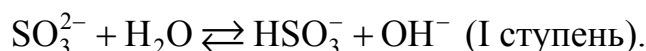
$$K_r = \frac{C_0 h^2}{1 - h}.$$

Пример 7. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,2 М раствора Na_2SO_3 .

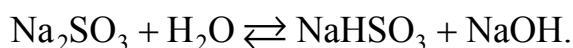
Решение. Рассмотрим гидролиз раствора Na_2SO_3 :



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:



В молекулярной форме:



Константу гидролиза рассчитываем, используя формулу

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{w}}}{K(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{\text{w}}}{K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)},$$

где K_{w} – величина постоянная, равная 10^{-14} .

Тогда

$$K_{\text{г}} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,59 \cdot 10^{-7}.$$

Поскольку константа гидролиза невелика ($<10^{-5}$), для расчета степени гидролиза воспользуемся следующей формулой:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,59 \cdot 10^{-7}}{0,2}} = 8,92 \cdot 10^{-4}.$$

Для определения pH раствора нужно вычислить равновесную концентрацию ионов OH^- в растворе, образующихся в результате гидролиза Na_2SO_3 :

$$C_{\text{OH}^-} = C_0 h,$$

или

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{г}} C_0};$$

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{1,59 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

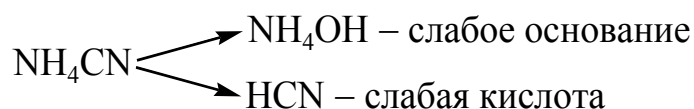
Тогда

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(1,78 \cdot 10^{-4}) = \\ &= -\lg(1,78) - \lg(10^{-4}) = \\ &= -0,25 + 4 = 3,75; \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 3,75 = 10,25. \end{aligned}$$

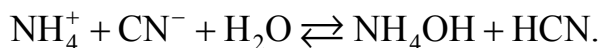
Ответ. $K_{\text{г}} = 1,59 \cdot 10^{-7}$; $h = 8,92 \cdot 10^{-4}$; $\text{pH} = 10,25$.

Пример 8. Рассчитайте константу гидролиза цианида аммония.

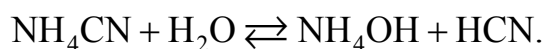
Решение. Рассмотрим гидролиз раствора NH_4CN :



Гидролизу подвергается катион слабого основания и анион слабой кислоты. Цианид аммония гидролизуеться практически полностью:



В молекулярной форме:



Константу гидролиза находим по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K(\text{NH}_4\text{OH})K(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 6,17 \cdot 10^{-10}} = 0,91.$$

Ответ. $K_{\Gamma} = 0,91$.

Факторы, влияющие на глубину протекания гидролиза. Глубина протекания гидролиза определяется константой гидролиза K_{Γ} и степенью гидролиза h и зависит от следующих факторов:

1) *природа соли* – чем слабее электролит, образующий соль (чем меньше K (кислоты) или K (основания)), тем сильнее идет гидролиз соли. Этот вывод следует из выражения константы гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K(\text{слабого электролита})};$$

2) *температура* – повышение температуры способствует усилению гидролиза, так как, во-первых, гидролиз – процесс эндотермический, и, во-вторых, усиливается диссоциация воды;

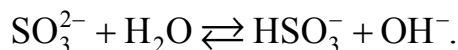
3) *концентрация соли* – при разбавлении раствора, т. е. уменьшении концентрации соли в растворе, степень гидролиза увеличивается, это следует из следующего отношения:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}};$$

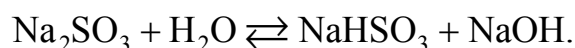
4) *введение в раствор ионов H^+ или OH^-* – введение ионов, одноименных тем, которые присутствуют в растворе, приводит к смещению равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье влево, т. е.

к подавлению гидролиза. Если в раствор вводить ионы, противоположные образующимся, то гидролиз усилится, так как из сферы реакции выводятся продукты гидролиза за счет образования слабого электролита (H_2O).

Рассмотрим влияние указанных факторов на глубину протекания гидролиза раствора соли сульфита натрия. Гидролиз Na_2SO_3 идет по аниону и преимущественно по первой ступени:



В молекулярной форме:



Чтобы усилить гидролиз этой соли, следует:

- повысить температуру;
- разбавить раствор;
- подкислить раствор, т. е. ввести катионы водорода H^+ , противоположные ионам OH^- , которые накапливаются при гидролизе раствора Na_2SO_3 .

Для того чтобы подавить гидролиз Na_2SO_3 , следует:

- 1) охладить раствор;
- 2) увеличить концентрацию соли в растворе;
- 3) подщелочить раствор, т. е. ввести ионы OH^- , одноименные образующимся при гидролизе.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения – устойчивые соединения высшего порядка, состоящие из атома элемента в определенном валентном состоянии, связанного с несколькими молекулами или ионами, и способные к существованию в твердой, жидкой и газовой фазах.

Комплексное соединение состоит из центрального атома (иона) – **комплексообразователя**, связанного с ионами или нейтральными молекулами, которые называются **лигандами**. Лиганды связаны с комплексообразователем прочными ковалентными связями, образованными по донорно-акцепторному механизму. При этом лиганды являются донорами электронной пары, а комплексообразователи – акцепторами. Суммарное число ковалентных связей комплексообразователя с лигандами называется его **координационным числом** (КЧ). Большинство лигандов образуют с комплексообразователем одну ковалентную связь (монодентантные лиганды). В этом случае координационное число комплексообразователя равно числу лигандов.

Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, которую при записи формул заключают в квадратные скобки. Ионы, компенсирующие заряд внутренней сферы, составляют **внешнюю координационную сферу**. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его частиц. Например, комплексное соединение $K[AuCl_4]$ состоит из ионов:

- K^+ – ион внешней сферы;
- $[AuCl_4]^-$ – внутренняя сфера (комплекс).

Внутренняя сфера этого соединения включает:

- 1) Au^{3+} – атом (ион) комплексообразователь;
- 2) Cl^- – лиганд.

Координационное число Au в этом соединении равно 4.

Поскольку заряд внутренней координационной сферы меньше нуля, то данная комплексная частица представляет собой **комплексный анион**.

Если заряд внутренней координационной сферы больше нуля, комплексная частица представляет собой **комплексный катион**. Например, в сульфате тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ содержится комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Существуют **нейтральные комплексные соединения**, не имеющие внешней координационной сферы, например гексакарбонилхром $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$.

Комплексообразователями могут быть нейтральные атомы или катионы металлов, иногда неметаллы (*p*-элементы). Комплексообразователи являются **акцепторами** донорных пар лигандов.

Роль **лигандов** в комплексных соединениях выполняют как нейтральные, так и заряженные частицы. Они являются **донорами** электронных пар. К наиболее распространенным лигандам относятся: H_2O , NH_3 , CO , CN^- , OH^- , F^- , Cl^- и др.

Номенклатура комплексных соединений. При составлении названия комплексного соединения сначала перечисляют лиганды-анионы с добавлением окончания **-о**, затем нейтральные (молекулярные лиганды) в алфавитном порядке (табл. 2), далее называют комплексообразователь. Названия нейтральных комплексов пишут в одно слово.

Таблица 2

Рекомендованные названия анионных и нейтральных лигандов

Формула	Лиганд	Формула	Лиганд
F^-	Фторо	OH^-	Гидроксо
Cl^-	Хлоро	H_2O	Аква
I^-	Иодо	NH_3	Аммин
CN^-	Циано	CO	Карбонил

Число лигандов в координационной сфере комплекса указывается префиксами **ди-**, **три-**, **тетра-**, **пента-** и **гекса-**. Например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина (II);

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Cl}$ – хлорид сульфатопентаамминкобальта (III).

Степень окисления комплексообразователя записывают римскими цифрами в скобках.

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. Например:

$K_2[CuCl_4]$ – тетрахлокоупрат (II) калия;

$Na[Pd(NH_3)BrCl_2]$ – бромодихлороамминпалладат (II) натрия.

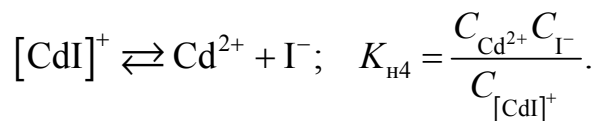
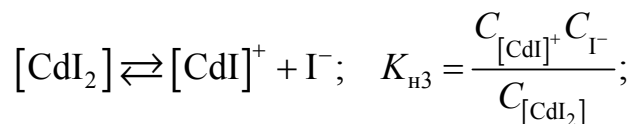
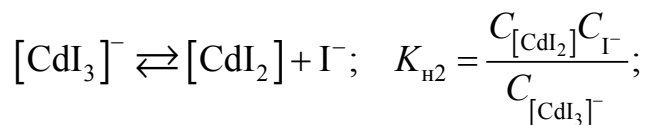
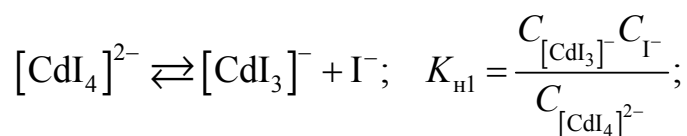
Комплексные соединения катионного и анионного типа относят к *электролитам*, а нейтральные комплексы – к *неэлектролитам*.

В водных растворах комплексные соединения (электролиты) диссоциируют как сильные электролиты на ионы внешней и внутренней сферы. Это – первичная диссоциация. Она протекает в разбавленных растворах практически до конца. Например:

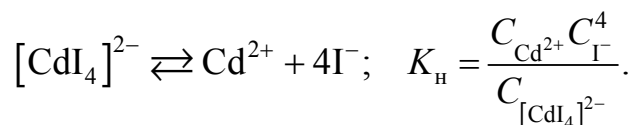


Комплексные ионы и некоторые комплексные неэлектролиты диссоциируют в растворах как слабые электролиты. Вторичная диссоциация протекает по ступеням и обратимо.

Например, для комплексного иона $[CdI_4]^{2-}$ ступенчатую диссоциацию можно проиллюстрировать следующими уравнениями:



Суммарное уравнение вторичной диссоциации выглядит следующим образом:



Эти равновесия количественно характеризуются константами равновесия, которые называются *константами нестойкости* комплекса.

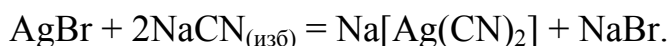
Общая константа нестойкости суммарного уравнения процесса диссоциации комплекса равна произведению констант всех ступеней диссоциации.

Константа нестойкости комплекса характеризует его устойчивость: чем она больше, тем он прочнее и, наоборот, чем меньше константа устойчивости, тем менее прочным является комплекс.

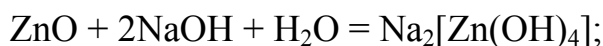
Константа нестойкости комплекса связана с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_n.$$

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.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

12.1. Электродные потенциалы. Гальванические элементы

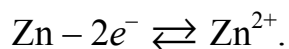
Электрохимию можно определить как науку, изучающую физико-химические свойства ионных систем (жидких растворов, расплавов или твердых электролитов), а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов и ионов). Под *электрохимическими процессами* понимаются процессы на границе раздела фаз, сопровождающиеся переносом заряженных частиц при протекании электрического тока.

Электрохимические процессы происходят при работе гальванических элементов, аккумуляторов, при осаждении гальванических покрытий, а также в промышленных электролизерах при электролитическом получении веществ (хлора и щелочи, водорода и кислорода, цинка и т. д.). Во всех этих устройствах протекают окислительно-восстановительные реакции таким образом, что процессы окисления и восстановления разделены пространственно, а переход электронов от восстановителя к окислителю осуществляется при помощи металлических проводников. Для осуществления реакций таким образом необходима *электрохимическая цепь*. В состав этой цепи должны входить металлические электроды (или проводники первого рода), проводники второго рода* и границы раздела фаз между ними.

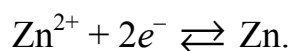
Рассмотрим простейший электрод, представляющий собой металлическую пластинку, погруженную в раствор соли этого же металла, например цинковую пластинку, контактирующую с раствором $ZnSO_4$.

* В проводниках первого рода электропроводность обусловлена электронами, а в проводниках второго рода – ионами.

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



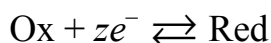
При этом металлическая пластинка заряжается отрицательно, так как электроны, образовавшиеся в процессе перехода металла в раствор, остаются на поверхности металла, поскольку раствор не обладает электронной проводимостью. Постепенно накопление зарядов на границе раздела приводит к установлению динамического равновесия, при котором прямой переход катионов из металла в раствор продолжается, но одновременно с той же скоростью происходит 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. Наличие пространственно разделенных электрических зарядов на границе раздела определяет электродный потенциал – разность электрических потенциалов между точками внутри фазы проводника первого рода и фазы проводника второго рода.

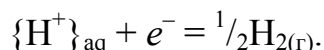
Любой электрохимической реакции вида



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 – Zn^{2+} , а восстановленная – Zn^0 .

Абсолютное значение электродного потенциала экспериментально определить невозможно. Поэтому на практике пользуются относительными величинами электродных потенциалов – разностью электрических потенциалов данного электрода и некоторого электрода сравнения, образующих вместе электрохимическую цепь. 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 при любой температуре принят равным нулю:

$$E_{H^+/H_2}^\circ = 0 \text{ В.}$$

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** $E_{Ox/Red}^\circ$.

Значения стандартных электродных потенциалов различных электродов относительно стандартного водородного электрода приводятся в справочных таблицах.

По значениям стандартных электродных потенциалов можно сравнивать окислительно-восстановительные свойства веществ, составляющих окислительно-восстановительную реакцию. Чем меньше $E_{Ox/Red}^\circ$, тем сильнее выражены восстановительные свойства Red-формы вещества, а чем больше $E_{Ox/Red}^\circ$, тем сильнее выражены окислительные свойства его Ox-формы. Например, $E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = -0,76 \text{ В}$, а $E_{I_2/I^-}^\circ = +0,54 \text{ В}$. Это означает, что при стандартных условиях металлический цинк более сильный восстановитель, чем иодид-ионы, в то же время иод обладает большей окислительной способностью по сравнению с катионами цинка.

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

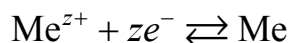
Ряд напряжений характеризует следующие химические свойства металлов:

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 вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее его;

3) металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять 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/К; T – абсолютная температура, К; z – количество молей электронов в электродном процессе; F – постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль; $C_{\text{Me}^{z+}}$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

При стандартной температуре 298 К после подстановки в предыдущее уравнение постоянных и после перехода от натурального логарифма к десятичному уравнение Нернста принимает следующий вид:

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg C_{\text{Me}^{z+}}.$$

Устройства, которые обеспечивают превращение энергии химической реакции в электрическую работу, называются химическими **гальваническими элементами**. Они должны иметь в своем составе два электрода – металлы, погруженные в растворы электролитов, которые содержат соответственно окислитель и восстановитель. В гальваническом элементе процессы окисления и восстановления пространственно разделены. Растворы должны сообщаться друг с другом пористой перегородкой, которая препятствует непосредственному взаимодействию окислителя и восстановителя, но обеспечивает прохождение ионов, переносящих электрический ток.

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. 4.

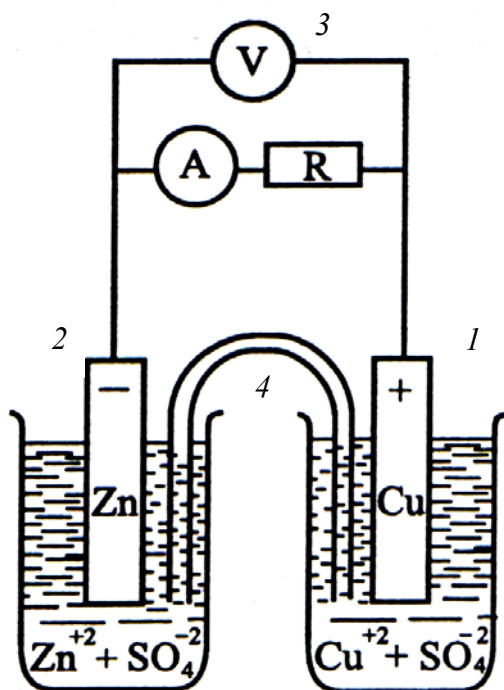


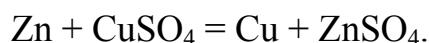
Рис. 4. Элемент Даниеля – Якоби:
 1 – медный электрод; 2 – цинковый электрод;
 3 – внешняя цепь; 4 – внутренняя цепь
 (солевой мостик)

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

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

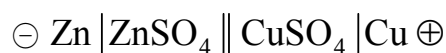
Во внутренней цепи сульфат-ионы, оказавшиеся в избытке в катодном пространстве, переходят через солевой мостик в анодное пространство, где компенсируют заряды, образовавшиеся при окислении цинка.

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.

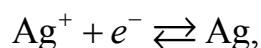
При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором электролита обозначается вертикальной чертой, а граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, *схема гальванического элемента Даниеля – Якоби* изображается следующим образом:



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. 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.

Пример 1. Рассчитайте электродный потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор хлорида серебра.

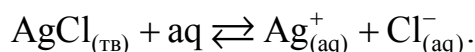
Решение. Потенциал серебряного электрода, на котором устанавливается электродное равновесие



находим по уравнению Нернста. Для серебряного электрода уравнение Нернста будет иметь следующий вид:

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg C_{\text{Ag}^{+}}.$$

В насыщенном растворе хлорида серебра устанавливается равновесие между осадком и ионами в растворе:



Записываем выражение для произведения растворимости AgCl:

$$\text{ПР} = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-} = 1,77 \cdot 10^{-10}.$$

Концентрация ионов серебра в насыщенном растворе равна концентрации ионов хлора:

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Cl}^-}.$$

Тогда из выражения для ПР находим концентрацию ионов серебра:

$$C_{\text{Ag}^+}^2 = 1,77 \cdot 10^{-10},$$

$$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Значение стандартного электродного потенциала составляет 0,8 В. Вычисляем значение электродного потенциала:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \cdot \lg(1,33 \cdot 10^{-5}) =$$

$$= 0,8 + 0,059 \cdot (-4,87) = 0,512 \text{ В.}$$

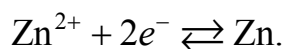
Ответ. $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,512 \text{ В.}$

Пример 2. Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 н. раствор нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца (II). Вычислите ЭДС элемента, напишите уравнения электродных процессов, составьте схему элемента.

Дано:
 $C\left(\frac{1}{z} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2\right) = 0,1 \text{ моль/л}$
 $C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,02 \text{ моль/л}$
 $\Delta E - ?$

Решение. Чтобы определить, какой из электродов будет катодом, а какой – анодом, рассчитаем и сравним электродные потенциалы цинкового и свинцового электродов. Расчет проведем по уравнению Нернста.

Вычисляем электродный потенциал цинкового электрода. На цинковом электроде устанавливается электродное равновесие:



Уравнение Нернста для цинкового электрода будет иметь вид

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Находим концентрацию ионов цинка в растворе:

$$\begin{aligned} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 &\rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{NO}_3^- \quad (\alpha = 1, \text{ сильный электролит}); \\ C_{\text{Zn}^{2+}} &= \alpha n C_0 = 1 \cdot 1 \cdot C_0 = C_0 = \\ &= C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = \frac{1}{z} C\left(\frac{1}{z} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2\right) = \frac{1}{2} \cdot 0,1 = 0,05 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Рассчитываем электродный потенциал цинкового электрода:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,05 = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot (-1,301) = -0,80 \text{ В.}$$

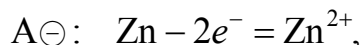
Вычисляем электродный потенциал свинцового электрода:

$$\begin{aligned} \text{Pb}^{2+} + 2e^- &\rightleftharpoons \text{Pb}; \\ E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} &= E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Pb}^{2+}}; \\ \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 &\rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^- \quad (\alpha = 1, \text{ сильный электролит}); \\ C_{\text{Pb}^{2+}} &= \alpha n C_0 = 1 \cdot 1 \cdot C_0 = C_0 = C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,02 \text{ моль/л}; \\ E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} &= -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,02 = \\ &= -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot (-1,699) = -0,18 \text{ В.} \end{aligned}$$

Сравниваем электродные потенциалы цинкового и свинцового электродов:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,80 \text{ В} < E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,18 \text{ В.}$$

Значит, цинковый электрод будет иметь знак «−» и будет анодом, на котором протекает полуреакция окисления металлического цинка:



а свинцовый электрод будет иметь знак «+» и будет катодом, на котором идет процесс восстановления ионов свинца:

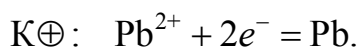
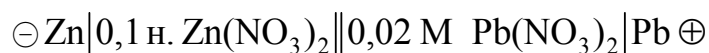


Схема гальванического элемента будет иметь следующий вид:



ЭДС гальванического элемента равна:

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,18 - (-0,80) = 0,62 \text{ В.}$$

Ответ. $\Delta E = 0,62 \text{ В.}$

12.2. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Для определения термодинамической возможности протекания реакций и для установления направления протекания обратимых реакций служит энергия Гиббса. *Энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции* может быть выражена как работа электрического тока, совершаемая в гальваническом элементе, и может быть связана с ЭДС элемента. Эта связь для стандартных условий определяется соотношением

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -zF\Delta E^{\circ},$$

где ΔG_{298}° – стандартная энергия Гиббса реакции, Дж; z – число молей электронов, переходящих от восстановителя к окислителю в данной реакции, моль (определяется как наименьшее общее кратное принятых и отданных электронов); F – постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль; ΔE° – стандартная ЭДС гальванического элемента, в основе которого лежит данная реакция, В.

Значения ΔE° вычисляют, используя стандартные электродные потенциалы анода и катода, причем от потенциала катода $E_{\text{к}}^{\circ}$ нужно вычитать потенциал анода $E_{\text{а}}^{\circ}$:

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{к}}^{\circ} - E_{\text{а}}^{\circ}.$$

Значения стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя могут быть использованы для вычисления констант равновесия реакций. *Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции* при стандартных условиях определяется по формуле

$$K_C = 10^{\frac{z\Delta E^{\circ}}{0,059}}.$$

Реакция *термодинамически возможна* или протекает *слева направо*, если

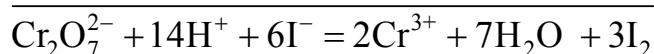
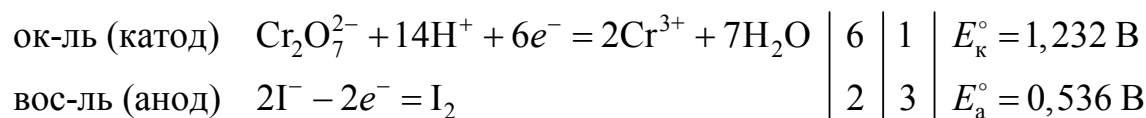
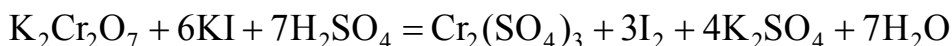
$$\Delta G_{298}^{\circ} < 0, \text{ или } \Delta E^{\circ} > 0, \text{ или } K_C > 1, \text{ или } E_{\text{ок-ль}}^{\circ} > E_{\text{в-ль}}^{\circ}.$$

Реакция *термодинамически невозможна* или протекает *справа налево*, если

$$\Delta G_{298}^{\circ} > 0, \text{ или } \Delta E^{\circ} < 0, \text{ или } K_C < 1, \text{ или } E_{\text{ок-ль}}^{\circ} < E_{\text{в-ль}}^{\circ}.$$

Пример 3. Определите возможность окисления иодида калия дихроматом калия в кислой среде, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте ΔG_{298}° и K_C процесса.

Решение. Записываем уравнение окислительно-восстановительной реакции и составляем полуреакции окисления и восстановления:



Процесс восстановления окислителя должен происходить на катоде, а окисления восстановителя – на аноде. Значения стандартных потенциалов катода $E_{\text{к}}^{\circ}$ и анода $E_{\text{а}}^{\circ}$ находим в справочных таблицах. Вычисляем ΔE° :

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{к}}^{\circ} - E_{\text{а}}^{\circ} = 1,232 - 0,536 = 0,696 \text{ В}.$$

Рассчитываем энергию Гиббса реакции. Число молей электронов, которое переходит от восстановителя к окислителю, определяем как наименьшее общее кратное принятых и отданных электронов. В данной реакции $z = 6$. Энергия Гиббса реакции при стандартных условиях равна:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -6 \cdot 96\,484 \cdot 0,696 = -402\,917,18 \text{ Дж}.$$

Вычисляем константу равновесия реакции:

$$K_C = 10^{\frac{6 \cdot 0,696}{0,059}} = 10^{70,78} = 6,03 \cdot 10^{70}.$$

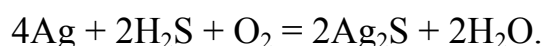
Для данной реакции $\Delta G_{298}^{\circ} < 0$ и $K_C > 1$, следовательно, реакция термодинамически возможна при стандартных условиях.

Ответ. $\Delta G_{298}^{\circ} = -402\,917,18 \text{ Дж}$; $K_C = 6,03 \cdot 10^{70}$.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

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

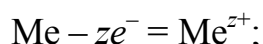
Химическая коррозия обуславливается взаимодействием металлов с сухими газами (O_2 , SO_2 , H_2S и т. д.) и жидкими неэлектролитами (смазочные масла, нефть, керосин):



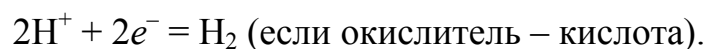
Этой реакцией объясняется потемнение серебряных изделий на воздухе.

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):



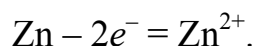
Кислородная коррозия протекает в нейтральных и основных растворах, так как в пленке влаги на поверхности изделия всегда будет присутствовать растворенный кислород. Водородная коррозия происходит в кислых растворах, которые образуются в атмосфере промышленных районов в результате растворения кислотных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

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

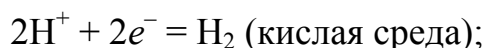
Пример. Рассмотрите процесс электрохимической коррозии оцинкованного и никелированного железа во влажном воздухе (нейтральная среда) и в соляной кислоте, если покрытие нарушено.

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.

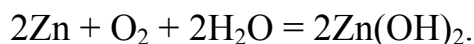
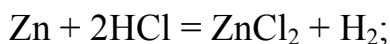
Анодный процесс:



Катодный процесс:

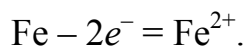


Продуктом коррозии в кислой среде является соль ZnCl_2 , в нейтральной среде – гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

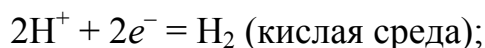


В паре Fe – Ni более активным металлом является железо ($-0,44$ В в сравнении с $-0,26$ В для никеля), оно выступает в роли анода и подвергается разрушению.

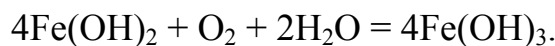
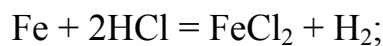
Анодный процесс:



Катодный процесс:



Продуктом коррозии в кислой среде является соль FeCl_2 , а в нейтральной – $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 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.

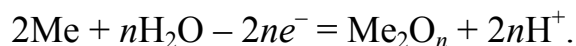
Различают анодные и катодные металлические покрытия. Если поверхность защищаемого металла покрыта другим металлом с большей реакционной способностью, то такое покрытие называется анодным. В случае нарушения анодного покрытия разрушается металл покрытия. Если поверхность защищаемого металла покрыта менее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

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 запасается в продуктах электролиза, которые обладают большим запасом энергии, чем исходные вещества. Электролиз используется для получения химических веществ, таких как H_2 , Cl_2 , металлы (Al, Zn, Ni, Cu, щелочные металлы), а также многих окислителей ($KMnO_4$, $H_2S_2O_8$, H_2O_2 , MnO_2).

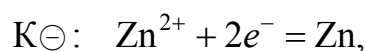
Суммарная окислительно-восстановительная реакция, протекающая при электролизе, самопроизвольно идти не может, так как изменение энергии Гиббса в такой реакции больше нуля.

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 меняются в сравнении с гальваническим элементом: катод будет иметь отрицательный потенциал, т. е. «-», а анод – положительный, т. е. «+».

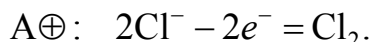
Электроды, используемые в электролитической ячейке, могут быть нерастворимыми или растворимыми. Нерастворимые электроды не участвуют в электродных процессах, и к ним относят благородные металлы, графит, оксидные электроды. Растворимыми в процессе электролиза могут быть электроды из активных металлов,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

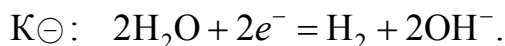


а на аноде – окисление анионов кислотного остатка. На аноде легко окисляются простые *бескислородные анионы* (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), например:

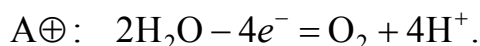


Окисление кислородсодержащих ионов протекает более сложно.

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. 3):

– 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;

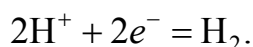
– если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений после водорода, то восстанавливаются катионы металла.

Таблица 3

Катодные процессы в водных растворах солей

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

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. 4):

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

2) если анод нерастворимый, а анион бескислородный (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , кроме F^-), то окисляется анион до соответствующего простого вещества (Cl_2 , Br_2 , I_2 , S);

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

Таблица 4

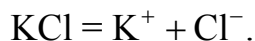
Анодные процессы в водных растворах

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

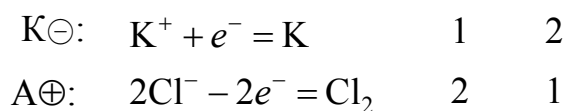
При составлении схемы электролиза следует записать уравнения реакций на катоде, на аноде и суммарное уравнение электролиза. В случае, если на катоде протекают оба процесса – восстановление воды и катионов металла, суммарное уравнение электролиза не записывают, так как стехиометрические соотношения между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

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

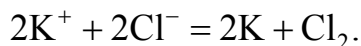
Решение. Графитовые электроды нерастворимы и не участвуют в электродных процессах. В расплаве хлорид калия распадается на ионы:



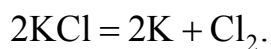
При электролизе расплава соли на катоде восстанавливаются катионы металла до свободного металла, а на аноде окисляются анионы бескислородных кислот. Составляем схему электролиза:



Суммарное уравнение электролиза в ионной форме имеет вид



Суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме:



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

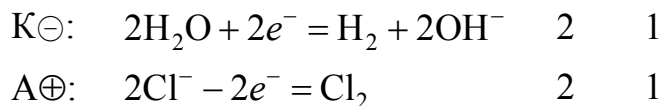
Решение. При составлении схемы электролиза водных растворов солей будем руководствоваться приведенными выше правилами восстановления на катоде и окисления на аноде.

Хлорид натрия в растворе диссоциирует на ионы:

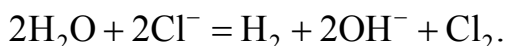


На катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как натрий стоит в ряду напряжений до алюминия.

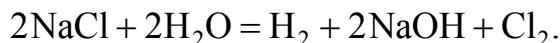
На нерастворимом аноде будет окисляться бескислородный анион Cl^- :



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 A , г; $M(A)$ – молярная масса вещества A , 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.

СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

15.1. Строение атома

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

Исторические этапы развития теории строения атома приведены на рис. 5.

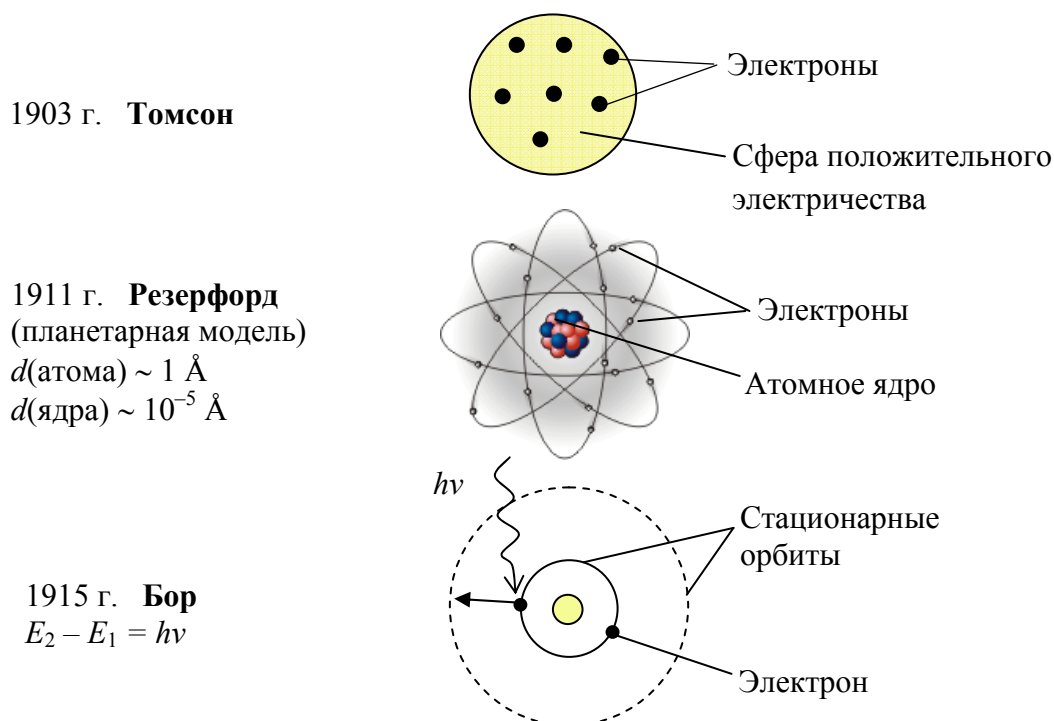


Рис. 5. Развитие представлений о строении атома

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 электроны. 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 и одинаковым числом протонов в ядре называются **изотопами** (протий ${}^1_1\text{H}$, дейтерий ${}^2_1\text{H}$, тритий ${}^3_1\text{H}$). Химические свойства изотопов практически одинаковы, отличаются они массами.

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 ψ , 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. 6).

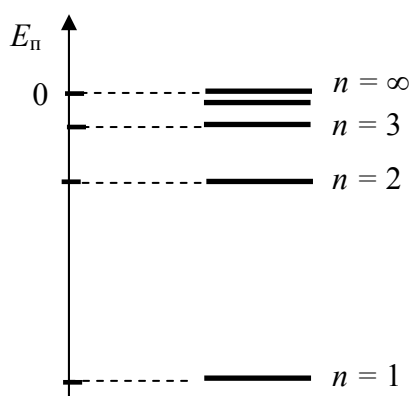


Рис. 6. Схематичное изображение энергетических уровней

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. 7.

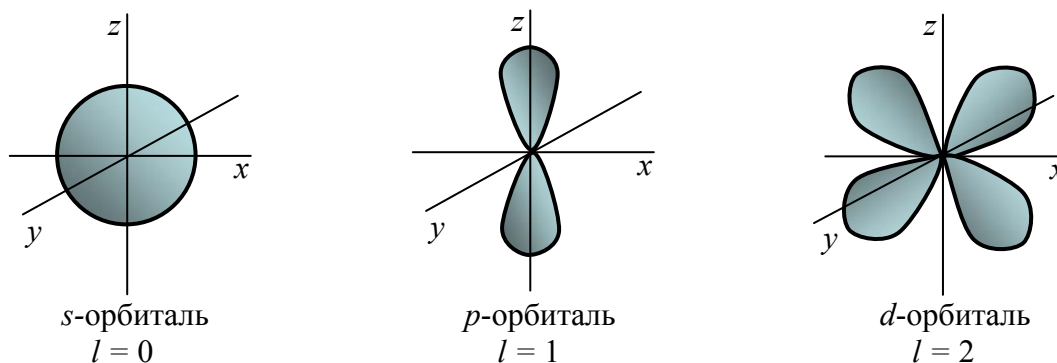


Рис. 7. Схематичное изображение пространственной конфигурации некоторых атомных орбиталей

С увеличением l энергия электрона возрастает.

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. 8.

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. 9 схематически показано распределение орбиталей по энергиям в пределах третьего энергетического уровня ($n = 3$).

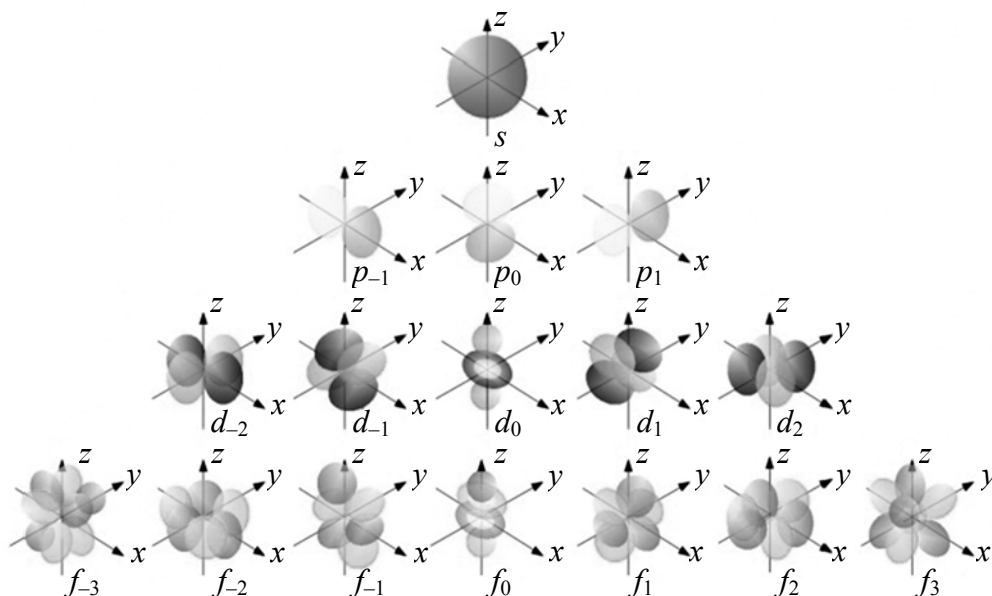


Рис. 8. Форма и пространственное расположение атомных орбиталей

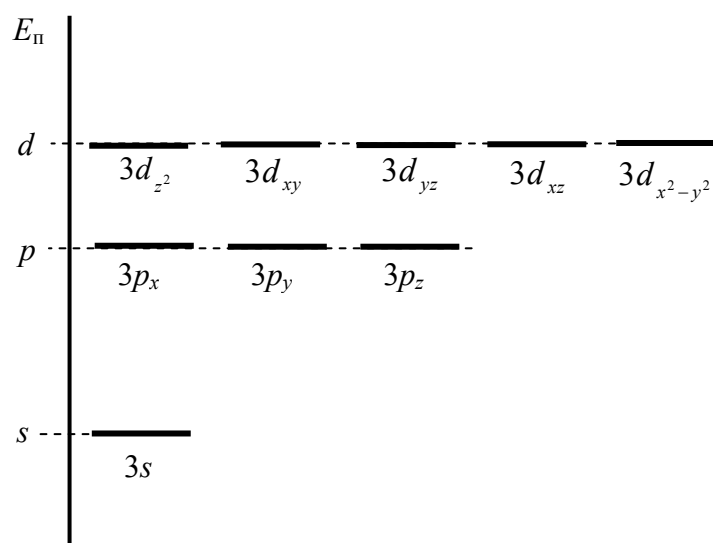


Рис. 9. Схематичное изображение энергетических различий для орбиталей третьего энергетического уровня

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.

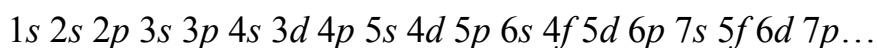
Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный механический момент электрона, не зависящий от его орбитального поведения. Возможные значения $+1/2$, $-1/2$.

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. 10).

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.

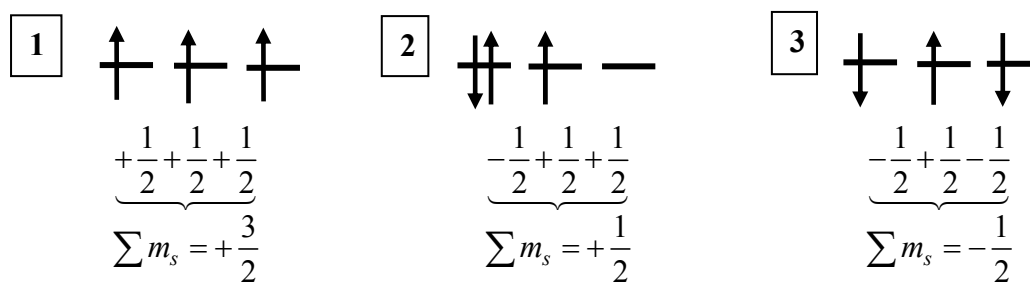


Рис. 10. Возможные варианты размещения электронов на p -подуровне

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;

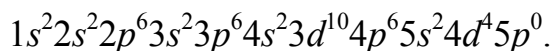
– для элементов-аналогов наблюдается одинаковое число электронов на одноименных орбиталях при разных значениях главного квантового числа, что является причиной периодической повторяемости свойств элементов и их соединений с увеличением заряда атомного ядра.

Пример. Составьте электронную формулу, запишите электронную конфигурацию и электронно-графическую формулу элемента с зарядом ядра 42.

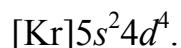
Решение. Число электронов в атоме N_e равно заряду его ядра:

$$N_e = 42.$$

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

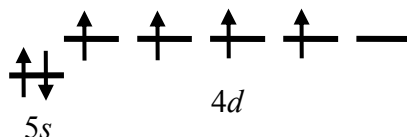


Внутренние полностью заполненные слои отвечают электронному строению благородного газа криптона Kr, и электронную формулу можно записать так:

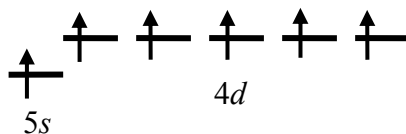


Часть электронной формулы, показывающая строение внешнего заполняющегося электронного слоя, называется электронной конфигурацией элемента: $\dots 5s^2 4d^4$.

Составляем электронно-графическую формулу элемента, распределяя электроны по орбиталиям 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 изложенными правилами.

В рассматриваемом примере получили d-элемент 5-го периода, VI группы побочной подгруппы.

Химический символ элемента – Mo, молибден.

Электронная конфигурация ${}_{42}\text{Mo} \dots 5s^1 4d^5$.

15.2. 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.

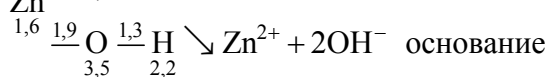
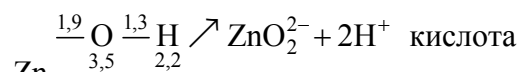
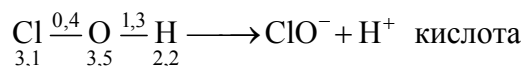
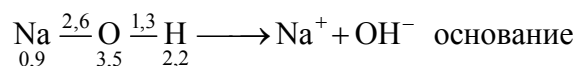
Сродство к электрону – энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому, находящемуся в основном состоянии. Общая тенденция – увеличение с ростом номера группы и уменьшение с ростом номера периода элемента.

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. 11, цифры под символами элементов соответствуют значениям их электроотрицательностей по шкале Полинга, цифры над связями показывают разность электроотрицательностей.

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



амфотерное соединение

Рис. 11. Взаимосвязь электроотрицательности элемента и кислотно-основных свойств его гидроксида

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_2 , Cl_2 , O_2 . Самые сильные восстановители (металлы) располагаются в левом нижнем углу: Fr, Ba, Ra.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

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 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. 12 представлена схема образования ковалентной связи между атомами фтора и водорода в молекуле HF.

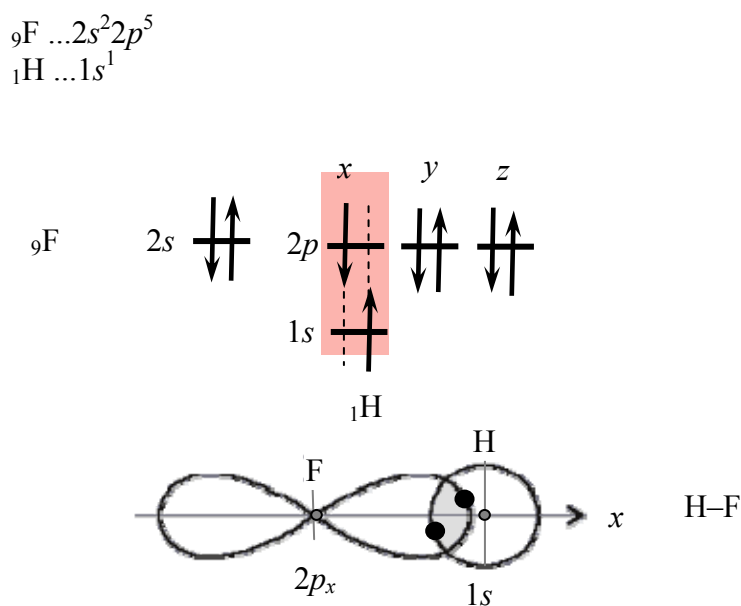


Рис. 12. Схема образования ковалентной связи в молекуле HF

Донорно-акцепторный механизм: один атом – донор – предоставляет для образования связи электронную пару, другой – акцептор – свободную электронную орбиталь. Примером образования химиче-

ской связи по донорно-акцепторному механизму может служить присоединение иона водорода H^+ к молекуле аммиака NH_3 с образованием иона аммония NH_4^+ (выделенная цветом связь на рис. 13).

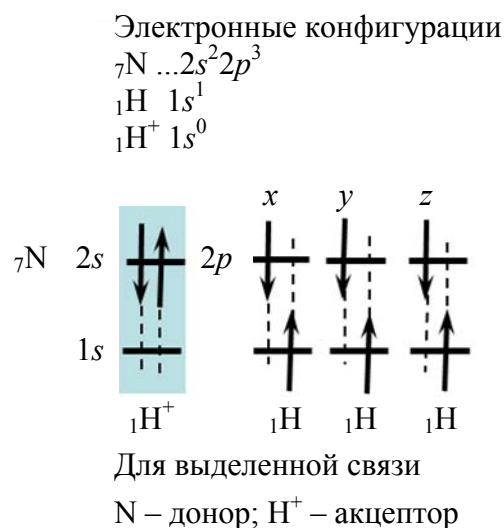


Рис. 13. Схема образования ковалентных связей в ионе NH_4^+

По пространственному расположению связывающей электронной плотности различают σ - и π -связи (рис. 14).

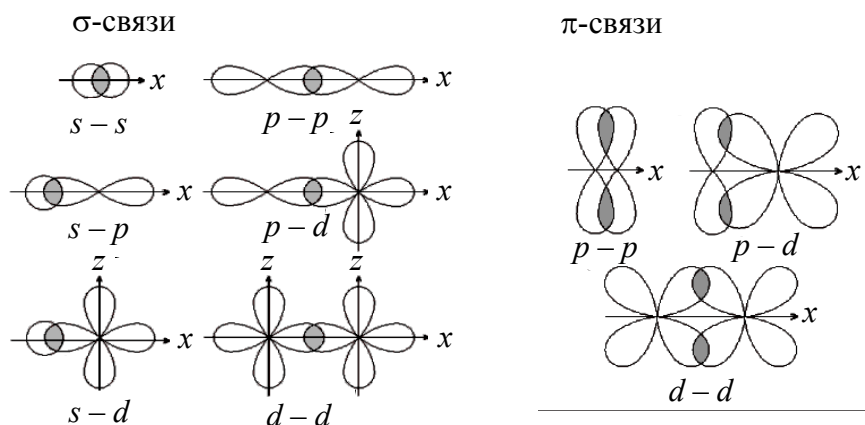


Рис. 14. Схема образования ковалентной связи при перекрывании атомных орбиталей различных типов

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. 15 приведено описание двухатомной молекулы по методу валентных связей.

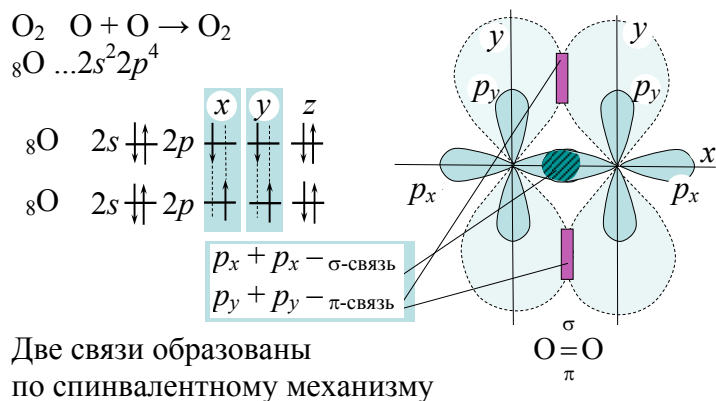


Рис. 15. Строение молекулы кислорода

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. 16.

Гибридизации подвергаются не только орбитали, дающие σ -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 стericеское число (СЧ) – общее количество σ -связей атома и несвязывающих (неподеленных) электронных пар валентной оболочки:

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

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

$N_{гр}$ – 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.

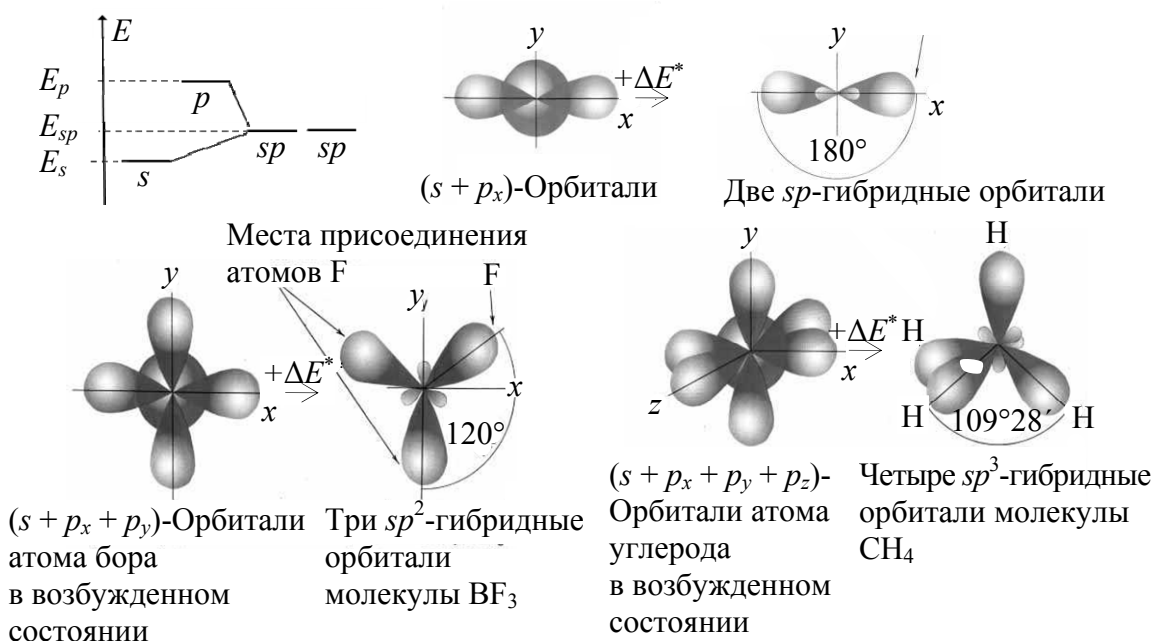


Рис. 16. Гибридизация атомных орбиталей

СЧ равно числу гибридных орбиталей и указывает тип гибридизации атома (табл. 5).

Таблица 5

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. Рассчитайте стерическое число и определите 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. 5 устанавливаем тип гибридизации:

1) H_2O ; центральный атом – кислород,

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

2) NH_4^+ ; центральный атом – азот,

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

3) PCl_5 ; центральный атом – фосфор,

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

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 Гиллеспи* – 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° ;

sp^2 – по направлению к углам треугольника, угол 120° ;

sp^3 – по направлению к вершинам тетраэдра, угол 109° ;

sp^3d – по направлению к вершинам тригональной бипирамиды, углы 120 и 90° ;


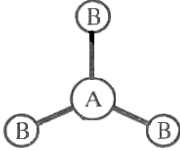
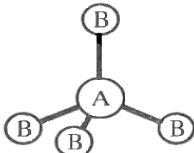
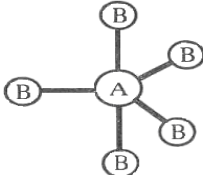
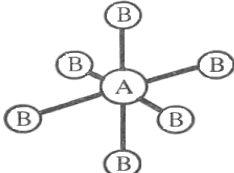
sp^3d^2 – по направлению к вершинам октаэдра (тетрагональной бипирамиды), угол 90° ;

– 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. 6.

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. 17 представлена последовательность определения пространственной конфигурации молекулы оксида серы (IV).

Вначале рассчитываем стерическое число и устанавливаем тип гибридизации (см. пример на с. 122):

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

Далее по табл. 6 находим, что при данном типе гибридизации гибридные орбитали направлены к углам треугольника (рис. 17, а). Поскольку две орбитали образуют две σ -связи с атомами кислорода,

а одна орбиталь занята несвязывающей электронной парой (рис. 17, б), то форма молекулы оксида серы (IV) – *угловая*; угол между связями близок к 120° . Ввиду того, что атом кислорода принимает два электрона у атома серы, связь между атомами серы и кислорода – двойная; вторая связь – π -связь (рис. 17, в).

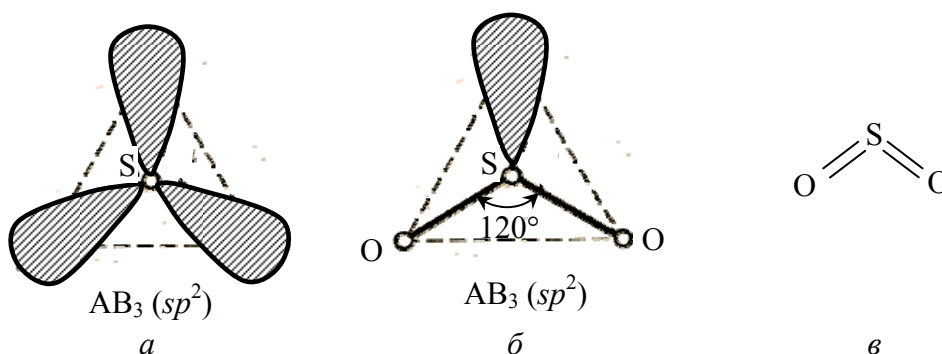


Рис. 17. Определение пространственной конфигурации молекулы SO_2 :
 а – ориентация sp^2 -гибридных облаков атома S;
 б – несвязывающая орбиталь и связи атома S с атомами O;
 в – структурная формула молекулы SO_2

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 (HCl , CO_2 , 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_2 , H_2) **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 из-

менению полярности под действием внешнего электрического поля называется *поляризуемостью связи*. С увеличением размеров взаимодействующих атомов поляризуемость возрастает (например, в ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$).

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 данной 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_2 представлено на рис. 18;

– 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 следующей 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.

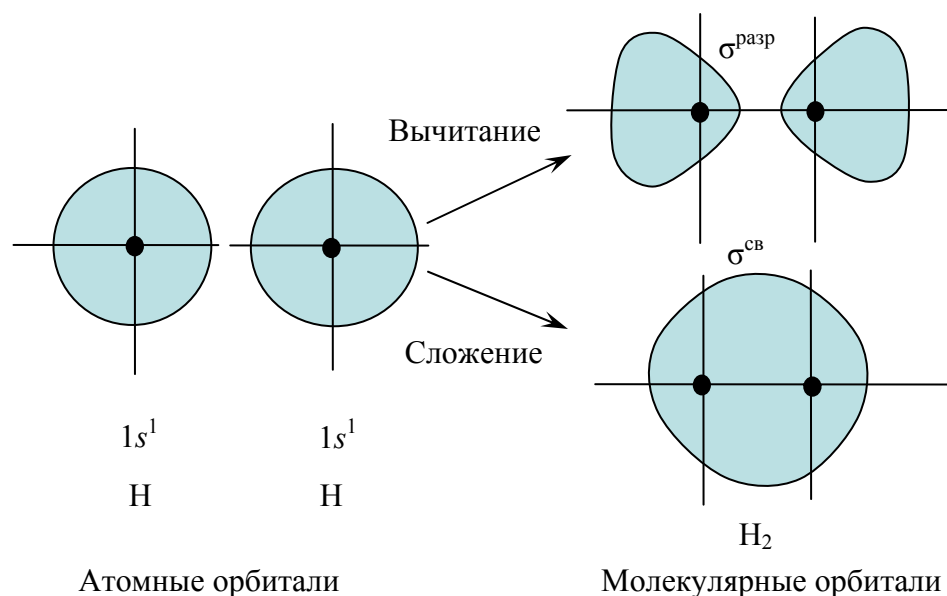


Рис. 18. Схема образования молекулярных орбиталей как линейной комбинации исходных орбиталей взаимодействующих атомов водорода

С ростом порядка связи длина связи уменьшается, энергия увеличивается.

Так же, как и при рассмотрении метода ВС, образующиеся связи могут быть σ -, π -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, обра-

зующихся 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. 19–21 соответственно.

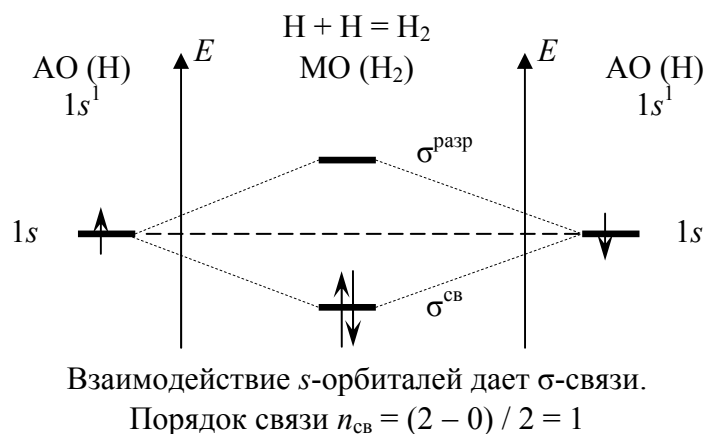


Рис. 19. Энергетическая диаграмма молекулы водорода H_2

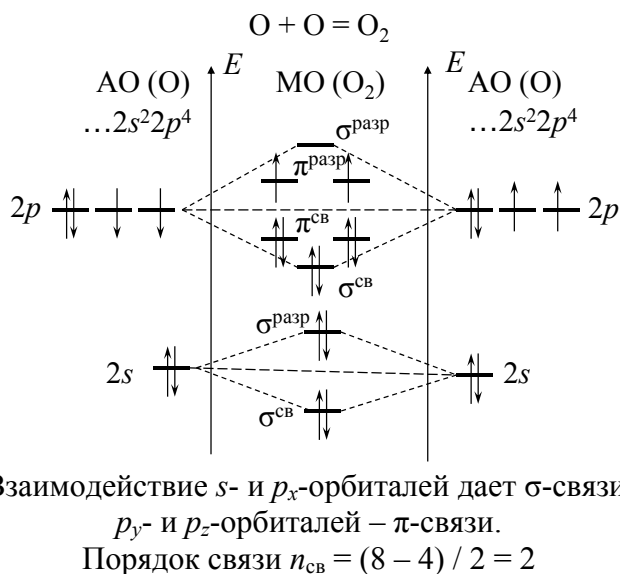
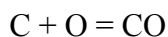


Рис. 20. Энергетическая диаграмма молекулы кислорода O_2

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



Поскольку электроотрицательность кислорода больше, энергия его внешних уровней меньше

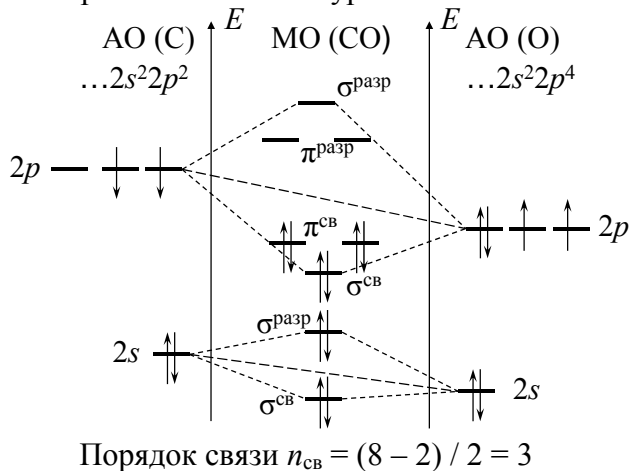


Рис. 21. Энергетическая диаграмма молекулы угарного газа CO

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. 22, а) либо антипараллельно (рис. 22, б).

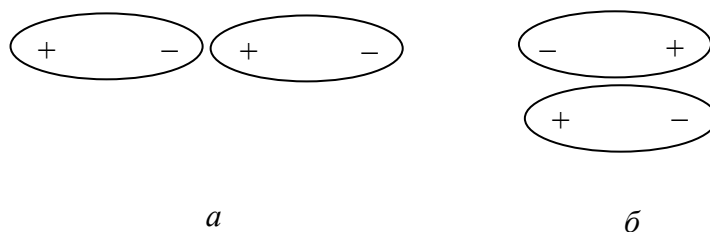


Рис. 22. Возникновение ориентационного взаимодействия полярных молекул:
а – последовательное; б – антипараллельное

Индукционная составляющая возникает при взаимодействии полярной и неполярной молекул, например HCl и Cl₂. 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 (10⁻⁸ 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 указывает на то, 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, NH₄Cl). 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 3,0 эВ – полупроводником. Отсутствие запрещенной зоны – металл. На рис. 23 представлены схемы образования валентной зоны и зоны проводимости для натрия (металл, электронный проводник) и углерода (алмаз, диэлектрик).

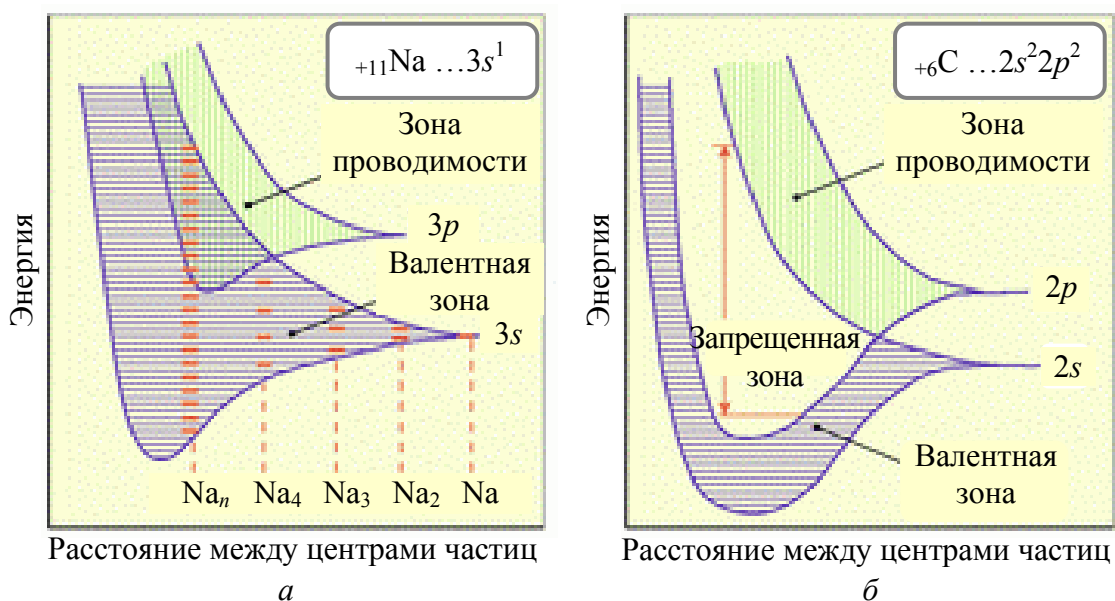


Рис. 23. Схема формирования зонной структуры кристалла при сближении атомов натрия (а) и углерода (б)

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.

НЕМЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

17.1. Углерод

Общая характеристика. Углерод располагается в периодической системе в IV группе главной подгруппы. В виде простых веществ – алмаза и графита – углерод был известен давно. Как элемент он был признан в 1780–1790 гг. Углерод относится к неметаллам: с водородом и кислородом образует летучие соединения, его оксид CO_2 проявляет типичные кислотные свойства и образует многочисленные устойчивые соли – карбонаты.

Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов – ^{12}C (98,93%) и ^{13}C (1,07%). Несмотря на то, что углерод входит в состав живых организмов, ископаемых топлив и многих неорганических минералов, содержание углерода в земной коре весьма незначительно и оценивается в 0,1 мас. %.

Характерные степени окисления. На внешнем энергетическом уровне атома углерода содержится четыре электрона. Поэтому высшая степень окисления углерода равна +4. Эту степень окисления углерод проявляет в основном в оксиде углерода (IV) CO_2 и солях угольной кислоты – карбонатах.

Степень окисления +2 менее характерна для углерода. Наиболее известное соединение углерода со степенью окисления +2 – это оксид углерода (II) CO .

Углерод образует огромное число органических соединений, в которых степень окисления углерода может быть различной в зависимости от числа и вида атомов, с которыми он соединяется. Часто в органических соединениях степень окисления углерода трудно определить. В соединениях с металлами углерод может проявлять отрицательные степени окисления: –4 – в карбидах типа Al_4C_3 ; –1 – в карбиде CaC_2 .

Электронная конфигурация атома углерода – $\dots 2s^2 2p^2$. На p -подуровне атома С содержится два неспаренных электрона, но один электрон с s -подуровня может легко переходить на свободную p -орбиталь (рис. 24), в результате чего образуется устойчивая электронная конфигурация с наполовину заполненными s - и p -орбиталями.

В этой конфигурации углерод может образовывать четыре ковалентные связи, благодаря чему предоставляется возможность для разветвления цепей углеродных атомов и образования циклических структур. Формирование цепей энергетически более выгодно, чем молекул C_2 , так как π -связи менее прочные, чем σ -связи. При образовании химических связей электронные облака атомов С могут изменять свою форму в результате гибридизации. Для него возможны sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации.

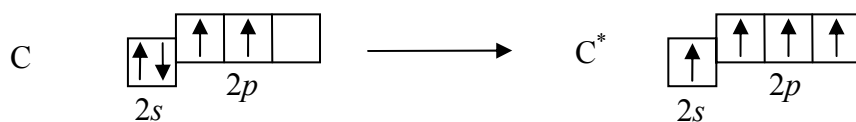


Рис. 24. Электронная структура атома С в основном и возбужденном состоянии

В состоянии sp^3 -гибридизации С образует четыре σ -связи с тетраэдрической конфигурацией. Например, в молекуле метана CH_4 (рис. 25, а) углерод образует четыре σ -связи с атомами водорода, направленные одна относительно другой под углом $109^\circ 28'$ к вершинам тетраэдра.

В состоянии sp^2 -гибридизации С образует три σ -связи и одну π -связь с треугольной конфигурацией. Например, в молекуле этилена C_2H_4 (рис. 25, б) каждый атом углерода образует три σ -связи (две с атомами Н и одну с атомом С) и одну π -связь с другим атомом С. Три σ -связи направлены под углом 120° друг относительно друга и лежат в одной плоскости, а π -связь образуется за счет перекрывания p -облаков атомов углерода, ориентированных перпендикулярно данной плоскости.

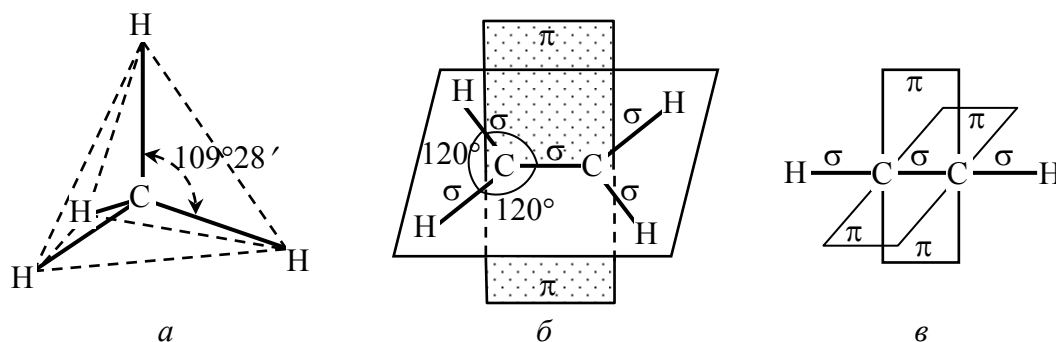


Рис. 25. Структура молекул метана (а), этилена (б) и ацетилена (в)

В состоянии sp -гибридизации С образует две σ -связи и две π -связи с линейной конфигурацией. Например, в молекуле ацетилена C_2H_2 (рис. 25, в) углерод образует одну σ -связь с атомом Н, а другую – с атомом С. Эти связи направлены под углом 180° друг от друга. Две π -связи образуются между атомами углерода перекрыванием двух пар p -облаков во взаимно перпендикулярных направлениях.

Нахождение в природе. В природе углерод встречается как в виде простого вещества – алмаза и графита, так и в виде различных соединений. Значительные количества углерода содержатся в ископаемых углях, нефти, природном газе, являющихся основными источниками энергии для человечества. В земной коре содержится много неорганических соединений углерода, особенно карбоната кальция. В воздухе присутствует углекислый газ. Углерод является также основой живых организмов.

Аллотропные модификации углерода. Углерод образует много аллотропных модификаций. По типу гибридизации валентных орбиталей атома углерода выделяют *алмаз* (sp^3 -гибридизация), *графит* (sp^2 -гибридизация) и *карбин* (sp -гибридизация). Наиболее устойчивая модификация – графит.

У алмаза решетка атомного типа. Каждый атом С находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре ковалентные связи с «соседями», т. е. каждый атом С находится в центре тетраэдра, вершины которого заняты четырьмя атомами С (рис. 26, а). Расстояние между атомами одинаковое. Такое строение объясняет особую прочность и высокую плотность ($3,5 \text{ г/см}^3$) алмаза. Алмаз – твердое бесцветное вещество. Он сильно преломляет лучи света и используется как украшение (бриллианты). Алмаз – чрезвычайно твердое вещество, не проводит электрический ток и тепло. При нагревании в кислороде алмаз сгорает с образованием углекислого газа, а при нагревании без доступа воздуха – переходит в графит.

В кристалле графита атомы С занимают вершины плоскостей правильных шестиугольников, которые как бы наслаиваются один на другой (рис. 26, б). Расстояния между атомами С одинаковы, так как эти связи образованы гибридными облаками. Расстояние между слоями значительно больше. Вследствие этого графит легко разделяется на чешуйки. Таким строением объясняется мягкость графита и меньшая, чем у алмаза плотность ($2,2 \text{ г/см}^3$). В его решетке атомы С находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, а двойные связи делокализованы по всему слою. Природный графит встречается редко. Используют искусственный графит, полученный нагреванием в электропечи (2000°C) углей или нефтяного кокса.

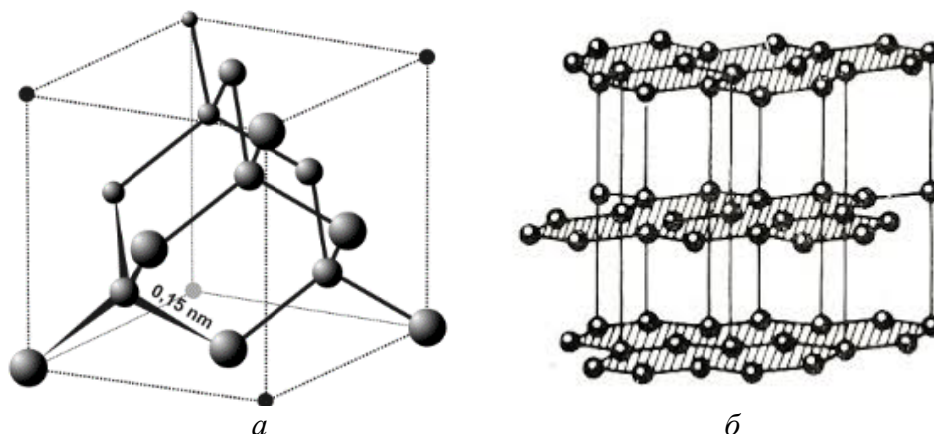
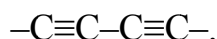
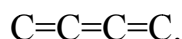


Рис. 26. Структура алмаза (а) и графита (б)

Карбин в природе не обнаружен и был получен каталитическим окислением ацетилена. Он имеет линейную структуру. Существуют две модификации карбина: α -карбин и β -карбин. В α -карбине атомы С соединены чередующимися одинарными и тройными связями:



В β -карбине, или поликумулене, атомы С соединены двойными связями:



К аллотропной модификации углерода после 1990 г. стали относить также фуллерен. Молекулы фуллерена состоят из 60 и более атомов С, образующих сферический каркас. Сфера сшита из пяти- и шестиугольников атомов С (рис. 27). Для описания строения и химических связей в фуллеренах представления метода валентных связей неприменимы.

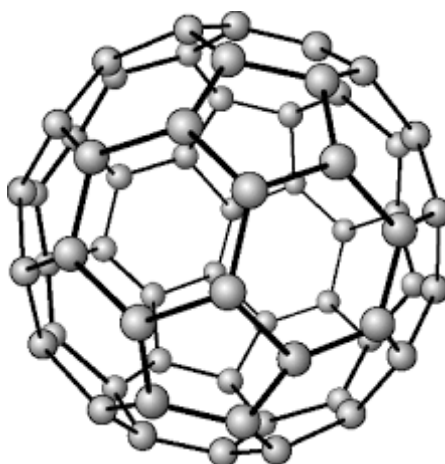
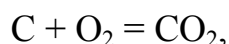


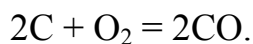
Рис. 27. Молекула фуллерена C_{60}

Существует и широко используется большое количество углеродных материалов, которые трудно как-то классифицировать вследствие большого разнообразия их свойств. К таким материалам можно отнести углеродные волокна, нанотрубки углерода, сажи, стеклоуглерод, аморфный углерод, графен и др.

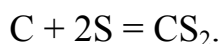
Химические свойства углерода. Углерод в форме графита и алмаза при комнатной температуре довольно инертен, но при высоких температурах соединяется со многими металлами и неметаллами. С кислородом образует оксид углерода (IV), называемый также углекислым газом:



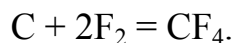
а при недостатке кислорода и температурах выше 500°C – оксид углерода (II), или угарный газ:



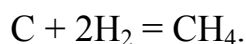
Взаимодействие углерода с серой происходит при пропускании паров серы через слой раскаленного угля. Образуется сероуглерод:



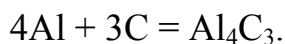
Из галогенов углерод непосредственно взаимодействует лишь со фтором:



С водородом углерод образует метан только в присутствии катализатора (Ni) при высоких температурах:



С металлами углерод образует карбиды. Большинство карбидов, особенно переходных металлов, представляют собой соединения переменного состава. Степень окисления -4 углерод проявляет только в карбидах бериллия и алюминия, которые можно получить при высоких температурах:



Большое практическое значение имеет карбид кальция CaC_2 , который можно рассматривать как производное ацетилена H_2C_2 , полученное замещением атомов водорода на металл как в кислотах.

Оксид углерода (II) CO известен также как угарный газ. Он представляет собой бесцветный газ, малорастворимый в воде, без запаха, ядовит. Гемоглобин крови, связываясь с CO, утрачивает способность связываться с O_2 и быть его переносчиком.

Молекула CO очень прочная. В соответствии с методом ВС в молекуле CO углерод с кислородом образует три связи (рис. 28), поэтому углерод и кислород в этом соединении трехвалентны. Две связи образуются по обменному механизму, а третья – по донорно-акцепторному.

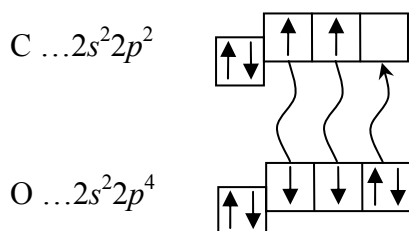
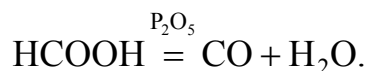


Рис. 28. Схема образования связей в молекуле CO по методу ВС

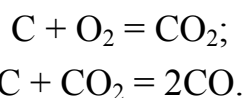
Если рассмотреть строение молекулы CO по методу МО (см. рис. 21 на с.128), также получается, что молекула должна быть очень прочной, поскольку порядок связи в ней равен 3.

В лаборатории CO получают, действуя на муравьиную кислоту водоотнимающими веществами:



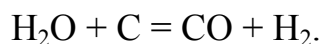
Однако CO не является ангидридом муравьиной кислоты.

В промышленности CO получают, пропуская воздух через слой раскаленного угля:



В результате получают смесь CO с азотом воздуха – генераторный газ.

Если пропускать через нагретый уголь водяной пар, то образуется смесь CO с H₂ – водяной газ:

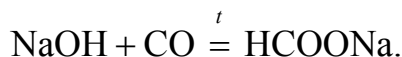


При сгорании оксида углерода (II) выделяется значительное количество теплоты:



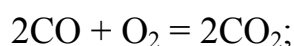
поэтому CO в составе генераторного и водяного газа используется в качестве газообразного топлива.

По химическим свойствам СО относится к несолеобразующим оксидам и, соответственно, не образует солей при взаимодействии с кислотами или щелочами. Однако в определенных условиях (нагревание до 150–200°C) СО может соединяться со щелочами с образованием солей простейшей органической кислоты (муравьиной) – формиатов:

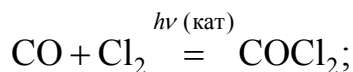


Благодаря углероду в степени окисления +2 СО проявляет восстановительные свойства, особенно при высоких температурах. Восстановительные свойства СО можно отметить в следующих реакциях:

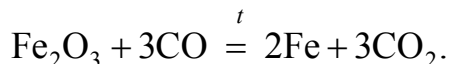
– взаимодействие с кислородом:



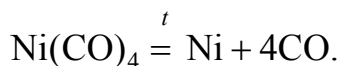
– взаимодействие с хлором при облучении или в присутствии катализатора (активированный уголь) с образованием фосгена (оксохлорида углерода):



– восстановление железа из оксида (используется в металлургии):



Оксид углерода (II) имеет неподеленную пару электронов у атома С (рис. 28), благодаря чему может образовывать донорно-акцепторные связи с атомами-акцепторами, выступая в качестве донора. Поэтому СО является хорошим лигандом в комплексных соединениях. Известны многочисленные летучие комплексные соединения переходных металлов с СО, называемые карбонилами металлов. Термическим разложением карбониллов получают металлы высокой степени чистоты:



Строение и состав карбониллов металлов можно определить, используя представления метода ВС (рис. 29). Для этого рассматривают электронную конфигурацию атома металла и по числу незаполненных электронных орбиталей на внешнем энергетическом уровне определяют состав комплекса.

Например, железо должно образовывать карбонил состава $\text{Fe}(\text{CO})_5$, поскольку при образовании связей атом Fe переходит в воз-

бужденное состояние Fe^* , в котором у него имеется пять свободных орбиталей, которые он предоставляет на образование донорно-акцепторных связей с молекулами CO (рис. 29, а). Более того, на основании метода ВС можно предсказать строение молекулы $Fe(CO)_5$. Орбитали атома железа должны подвергаться dsp^3 -гибридизации, что соответствует геометрической форме молекулы – тригональная бипирамида (рис. 29, а).

Аналогичные рассуждения для карбонила никеля приводят к составу $Ni(CO)_4$, геометрическая форма которого соответствует sp^3 -гибридизации валентных орбиталей атома Ni и геометрической форме молекулы – тетраэдр (рис. 29, б).

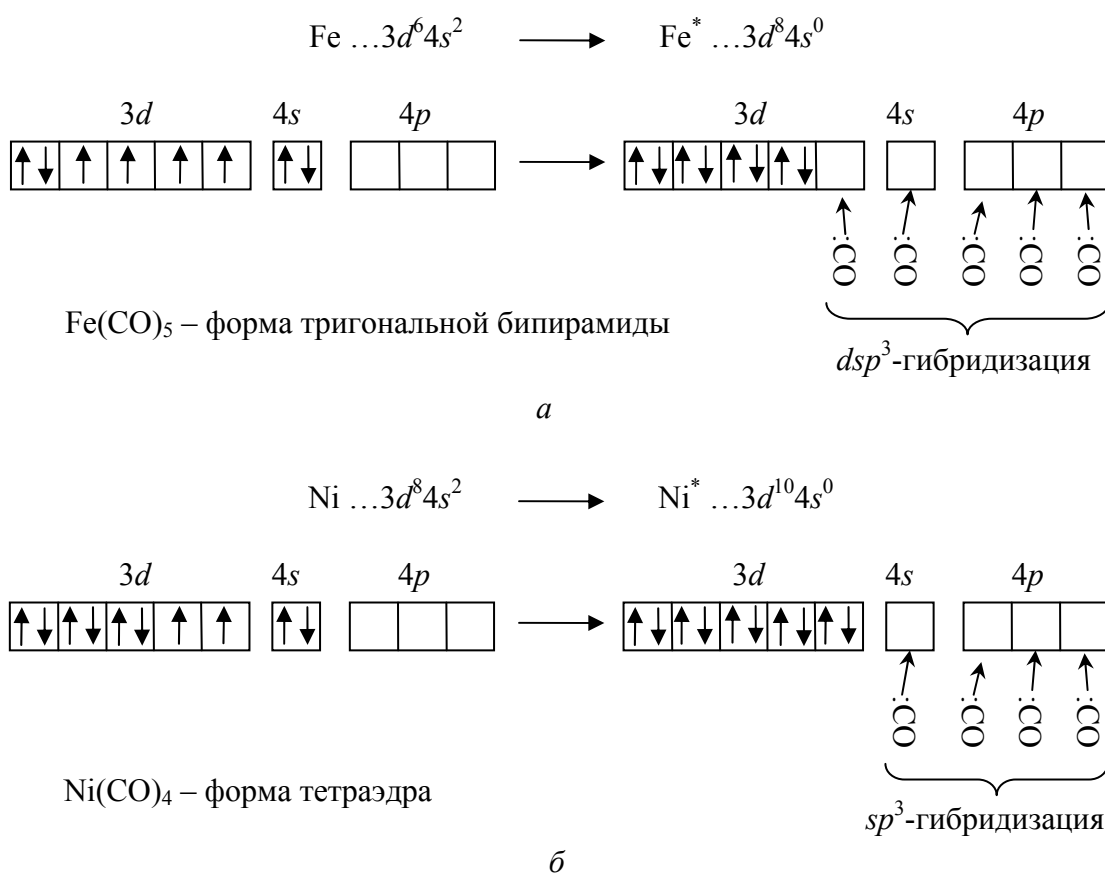


Рис. 29. Схема образования связей в молекуле карбонилы железа $Fe(CO)_5$ (а) и никеля $Ni(CO)_4$ (б) по методу ВС

В карбонилах встречается особый вид донорно-акцепторной связи, когда комплексообразователь является и акцептором, и донором одновременно. Связь, образованная заполненной электронной орбиталью

центрального атома и свободной орбиталью лиганда, – дативная связь. Под действием сильного поля молекулы СО все неспаренные электроны у Fe спариваются и оказываются на *d*-подуровне. Молекула СО, имея неподеленные пары электронов, образует связь по донорно-акцепторному механизму со свободной орбиталью атома Fe. Так же атом Fe имеет четыре неподеленные пары электронов и является донором, а молекула СО – акцептором.

Оксид углерода (IV) СО₂ (углекислый газ) используется в промышленности при производстве соды и карбамида (азотное удобрение). Атом С в молекуле СО₂ находится в состоянии *sp*-гибридизации. Молекула СО₂ линейная неполярная. Две *sp*-гибридные орбитали атома С образуют две σ-связи, а оставшиеся 2*p*-электрона образуют две π-связи с атомами О (рис. 30).

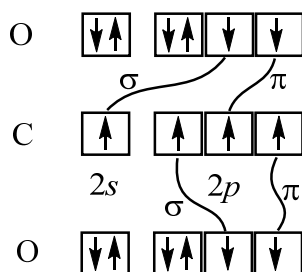
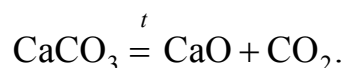


Рис. 30. Схема образования связей в молекуле СО₂

Получение СО₂ в промышленности производится обжигом известняка:

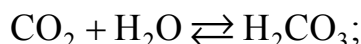


В лаборатории СО₂ получают в аппарате Киппа взаимодействием мрамора с соляной кислотой:

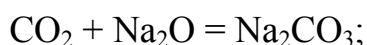


Химические свойства СО₂ характеризуют его как типично кислотный оксид:

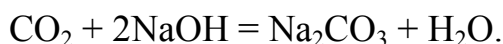
1) взаимодействие с водой с образованием слабой неустойчивой угольной кислоты:



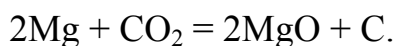
2) взаимодействие с основными и амфотерными оксидами с образованием солей угольной кислоты – карбонатов:



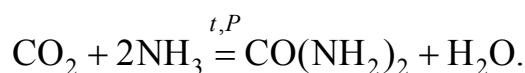
3) взаимодействие со щелочами с образованием карбонатов:



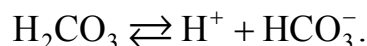
Окислительные свойства для CO_2 нехарактерны. Только при взаимодействии с очень активными восстановителями CO_2 может восстанавливаться до углерода:



Практически важное значение имеет реакция взаимодействия CO_2 с аммиаком для получения важного азотного удобрения – карбамида. Реакция протекает при высокой температуре и давлении и ее можно отнести к кислотно-основной реакции, в которой CO_2 проявляет кислотные свойства, а аммиак – основные:

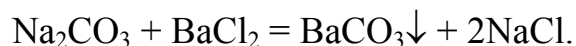
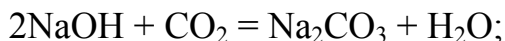


Угольная кислота H_2CO_3 образуется при растворении CO_2 в воде. Растворимость CO_2 в воде при обычных условиях составляет $\sim 0,04$ М, при этом только небольшая часть растворенного CO_2 превращается в H_2CO_3 . Угольная кислота – слабая, диссоциирует преимущественно по первой ступени с образованием гидрокарбонат-ионов:

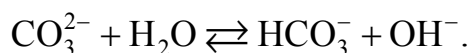


Соли угольной кислоты – **карбонаты** – широко распространены в природе и имеют большое практическое значение. В природе в больших количествах встречается карбонат кальция CaCO_3 в виде известняка, мрамора, мела. В быту и технике широко используется карбонат натрия Na_2CO_3 , или сода. Кроме средних солей угольная кислота образует кислые соли – гидрокарбонаты, например NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия.

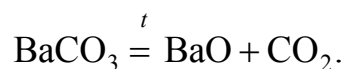
Большинство карбонатов нерастворимо в воде. Растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония. Карбонаты получают взаимодействием углекислого газа со щелочами или обменными реакциями:



Карбонаты легко гидролизуются, поэтому водные растворы их имеют щелочную среду:



При нагревании все карбонаты, кроме солей щелочных металлов, легко разлагаются на оксид металла и CO_2 :

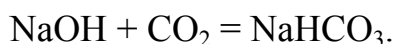
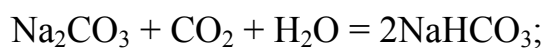


Чем сильнее выражены металлические свойства металла, образующего соль, тем более устойчив карбонат.

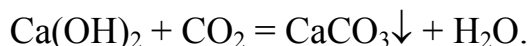
Гидрокарбонаты почти все хорошо растворимы в воде, менее устойчивы, чем карбонаты и легко разлагаются при небольшом нагревании на карбонат, воду и CO_2 :



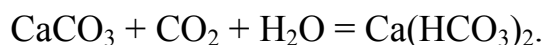
Гидрокарбонаты получают при действии избытка углекислого газа на растворы карбонатов или на щелочь:



Карбонат кальция CaCO_3 широко распространен в природе в виде известняка, мрамора и мела. Он применяется в строительной отрасли для производства вяжущих материалов, для получения углекислого газа в производстве соды. Карбонат кальция нерастворим в воде, поэтому образование белого осадка (помутнение) при пропускании углекислого газа через известковую воду служит качественной реакцией на CO_2 :



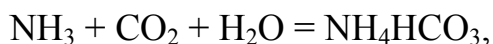
Однако при длительном пропускании углекислого газа осадок может раствориться за счет образования кислой соли и известковая вода снова станет прозрачной:



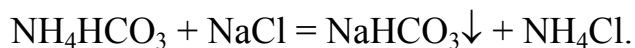
Карбонат натрия Na_2CO_3 – один из важнейших карбонатов, получаемых в технике в виде соды. Сода используется в производстве стекла, мыла, бумаги, тканей, моющих средств и др. Выпускаются различные виды соды: кристаллическая сода представляет собой кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; кальцинированная сода – безводный карбонат натрия Na_2CO_3 и питьевая, или двууглекислая, сода – гидрокарбонат натрия NaHCO_3 .

В настоящее время соду получают аммиачно-хлоридным методом: концентрированный раствор хлорида натрия насыщают вначале

аммиаком, а затем углекислым газом. При взаимодействии аммиака и углекислого газа с водой образуется гидрокарбонат аммония:

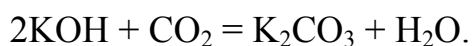


который вступает в обменную реакцию с хлоридом натрия и образует малорастворимый в холодной воде гидрокарбонат натрия:



Осадок отфильтровывают и далее для получения кальцинированной соды прокаливают.

Из других солей угольной кислоты, имеющих важное практическое значение, можно выделить **карбонат калия** K_2CO_3 , образующий технический продукт – поташ. Производство поташа значительно дороже, чем соды. Его получают взаимодействием гидроксида калия с углекислым газом:



17.2. Кремний

Общая характеристика и нахождение в природе. Кремний – второй элемент по распространенности на Земле, в свободном состоянии не встречается, а только в виде минералов. Содержание кремния в земной коре оценивается в 27 мас. %. Кремний находится в природе в виде диоксида кремния SiO_2 , или кремнезема, а также силикатов. Наиболее распространены в природе алюмосиликаты в составе таких минералов, как полевые шпаты, слюды, каолин и др.

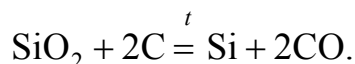
Характерные степени окисления. В соединениях кремний проявляет степень окисления в основном +4. К ним относятся диоксид кремния и различные соли кремниевых кислот. Получены также соединения кремния в степени окисления –4. Это соединения с металлами (силициды, например Mg_2Si) и с водородом (силан SiH_4). Известен также малоустойчивый оксид кремния (II) SiO .

В отличие от углерода связь Si–Si и связь Si–H непрочные, и как элемент 3-го периода Si не образует π -связи, поэтому кремний не образует устойчивых цепей или колец из атомов кремния. В соединениях координационное число Si равно 4 (sp^3 -гибридизация), но также может быть равно 6 (sp^3d^2 -гибридизация).

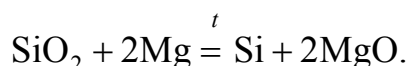
Простое вещество. В виде простого вещества кремний используется в полупроводниковой технике для производства в основном

микросхем. Также кремний находит применение в металлургии для получения различных сплавов. Известны две модификации кремния: устойчивая алмазоподобная и неустойчивая металлическая или графитоподобная, полученная при очень высоком давлении. Есть еще аморфный кремний – кристаллический кремний в высокодисперсном состоянии. Алмазоподобная модификация представляет собой черное вещество с металлическим блеском, полупроводник.

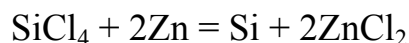
Промышленный способ получения кремния – восстановление углеродом диоксида кремния:



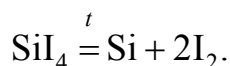
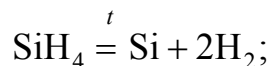
В лаборатории кремний можно получить восстановлением диоксида кремния магнием:



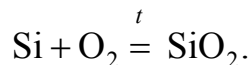
Полученный такими способами Si имеет невысокую чистоту и содержит силициды (соединение Si с металлом). Более чистый Si, используемый в полупроводниковой технике, получают восстановлением хлорида кремния цинком:



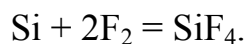
или термическим разложением его соединений:



Химические свойства. Кремний является химически малоактивным при комнатной температуре. При нагревании может реагировать со многими металлами и неметаллами. Так, при нагревании кремний соединяется с кислородом с образованием SiO_2 :



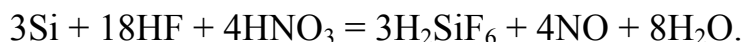
Кремний легко реагирует со фтором, а с остальными галогенами только при нагревании:



Со щелочами кремний энергично взаимодействует с выделением водорода и образованием солей угольной кислоты – силикатов:

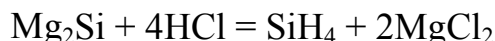


С кислотами кремний не реагирует, за исключением смеси плавиковой и азотной кислот:



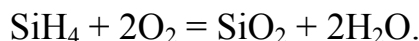
Получаемая при этом гексафторокремниевая кислота H_2SiF_6 по силе сравнима с серной.

Водородные соединения кремния – силаны – непосредственным взаимодействием водорода с кремнием не получаются. Их получают косвенным путем. При действии на силицид магния соляной кислоты:



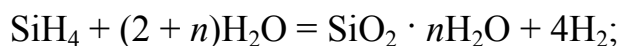
наряду с простейшим силаном SiH_4 образуются водород и другие силаны, которые по составу и структурным формулам ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, где n изменяется от 1 до 6 включительно) аналогичны предельным углеводородам – алканам.

По физическим свойствам силаны сходны с углеводородами. С ростом n увеличиваются температуры плавления и кипения силанов. Так, SiH_4 – газ, остальные – жидкости. Однако по химическим свойствам силаны сильно отличаются от алканов. Если алканы довольно инертны, то силаны очень реакционноспособны и на воздухе легко воспламеняются и сгорают с образованием SiO_2 и воды:



При нагревании силаны легко разлагаются на кремний и водород. Силан может взаимодействовать также:

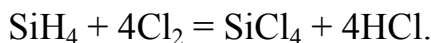
– с водой:



– щелочами:



– галогенами:



Оксид кремния (IV) SiO_2 . В природе SiO_2 существует в виде минералов кварца, горного хрусталя. Разновидностями кварца являются кремень, яшма, агат и др. Из кварца состоит обычный песок. SiO_2 существует в виде нескольких аллотропных модификаций: кристобалит (α и β), тридимид (α и β), кварц (α и β). Эти модификации могут переходить друг в друга при определенных условиях.

Строение SiO_2 . Кристаллическая решетка SiO_2 состоит из атомов Si, окруженных четырьмя атомами O (тетраэдр). Каждый атом O входит

в состав двух тетраэдров (рис. 31). Они могут соединяться друг с другом общими вершинами, что обуславливает существование огромного многообразия структур силикатов. Крестообалит и тридимид также построены из тетраэдров, однако эти тетраэдры иначе расположены в пространстве.

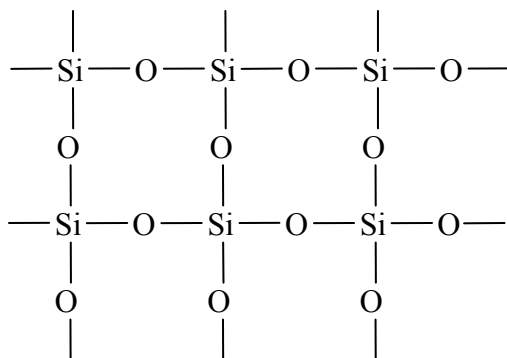
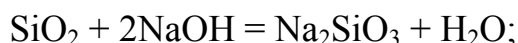


Рис. 31. Фрагмент плоской структуры SiO_2

SiO_2 можно легко получить в стеклообразном состоянии (кварцевое стекло), в котором тетраэдрические структурные единицы SiO_4 расположены неупорядоченно. Кварцевое стекло отличается химической стойкостью и пропускает ультрафиолетовое излучение.

Химические свойства SiO_2 обусловлены кислотной природой. Однако с водой он не взаимодействует, и кремниевую кислоту можно получить косвенным путем. Как кислотный оксид он реагирует:

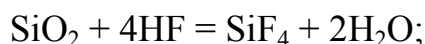
1) со щелочами:



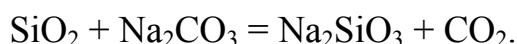
2) основными оксидами:



Также SiO_2 может взаимодействовать с плавиковой кислотой с образованием летучего фторида кремния и гексафторокремниевой кислоты:



При нагревании SiO_2 может вытеснять из карбонатов CO_2 с образованием силикатов:



Кислоты кремния и их соли. Кислоты кремния очень слабые, практически нерастворимы в воде, и их формула может быть записана

в виде $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. В свободном состоянии выделены ортокремниевая H_4SiO_4 и метакремниевая H_2SiO_3 кислоты. Они могут иметь циклическое или цепочечное строение. Все кислоты кремния и их соли (силикаты) характеризуются двумя признаками:

- каждый атом Si находится в тетраэдрическом окружении атомов O, образуя тетраэдрическую структурную единицу SiO_4 ;
- кислородные тетраэдры смыкаются друг с другом через одну, две или три вершины, образуя в результате огромное разнообразие структур силикатов (рис. 32).

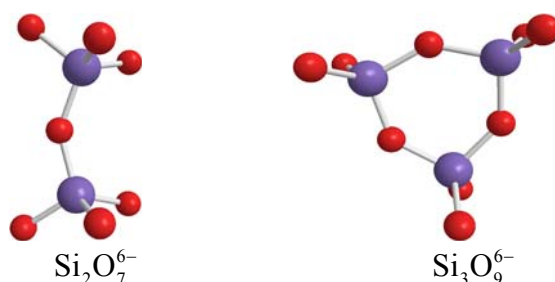
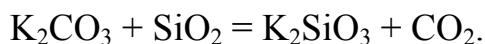
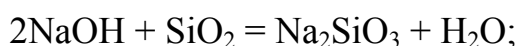


Рис. 32. Простейшие структуры силикатов:
● – атом Si; ● – атом O

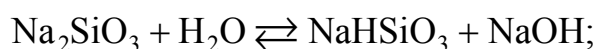
В воде кремниевые кислоты легко переходят в коллоидное состояние и образуют золи и гели. При высушивании гелей кремниевой кислоты получают пористый продукт силикагель, используемый как осушитель. Основной формой существования кремниевой кислоты в водном растворе является ортокремниевая кислота H_4SiO_4 . Это очень слабая кислота: $K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$.

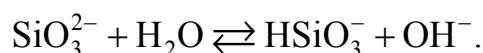
Силикаты можно получать сплавлением SiO_2 со щелочами, карбонатами:



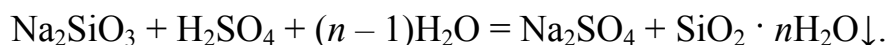
Обычно получают смесь силикатов. В воде растворимы только силикаты щелочных металлов. Силикаты натрия и калия называют растворимым стеклом. Их водный раствор называют жидким стеклом и применяют для получения огнеупорных материалов, в строительстве, как канцелярский клей. Состав растворимого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$, где $n = 2-4$.

Силикаты щелочных металлов подвергаются гидролизу. Гидролиз силикатов обуславливает щелочную среду их водных растворов:



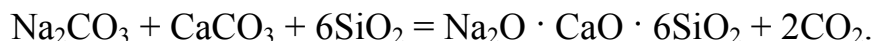


При действии кислот на силикаты выпадает осадок кремниевой кислоты:



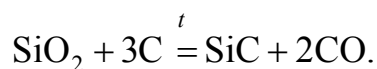
Силикаты чрезвычайно распространены в природе, особенно много алюмосиликатов. Они используются для получения стекла, керамики, цементов и других материалов. Некоторые алюмосиликаты как природные, так и искусственные обладают развитой поверхностью и применяются в качестве адсорбентов, носителей катализаторов и т. д.

Стекло. Сырьем для получения стекла являются Na_2CO_3 , известняк CaCO_3 и песок SiO_2 . Стекло получают сплавлением этих веществ с последующим быстрым охлаждением. Состав обычного оконного стекла можно приближенно выразить формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$:



Если оксид кальция заменить на оксид свинца, получится хрусталь. Добавки оксидов железа окрашивают стекло в коричневый или зеленый цвет. Добавки оксидов бора и калия позволяют получить термически и химически стойкие стекла.

Карбид кремния SiC, или карборунд, по структуре подобен алмазу, в котором половина атомов C замещена на атомы Si. Он обладает высокой твердостью и огнеупорностью. В больших количествах его используют для получения абразивных материалов: шлифовальные круги, бруски, бумага и т. д. Также карборунд применяют для футеровки электропечей. Получают карборунд в электропечах прокаливанием смеси песка и кокса при температуре около 2000°C :



Цемент – один из важнейших продуктов, в состав которого входит кремний в виде силикатов и диоксида кремния. Обычный цемент (силикатцемент) получают обжигом смеси глины и известняка. Известняк при нагревании разлагается на оксид кальция и углекислый газ. Оксид кальция при взаимодействии с глиной, представляющей собой алюмосиликат, образует силикаты кальция и алюминия. В основной состав цементов входят оксиды CaO , Al_2O_3 , SiO_2 . Также часто в цементах присутствует железо в виде оксида Fe_2O_3 .

МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

18.1. Общая характеристика металлов

Большинство элементов периодической системы (около 80%) составляют металлы: *s*-элементы I и II групп, кроме водорода и гелия, часть *p*-элементов, все *d*- и *f*-элементы. Главной особенностью металлов является наличие у них на внешних энергетических уровнях небольшого числа электронов – от одного до трех.

Большинство металлов существует в природе в виде химических соединений (оксидов, сульфидов, галогенидов, карбонатов и др.), образующих минералы или руды. В свободном виде существуют химически менее активные, трудно окисляющиеся кислородом металлы: платина, золото, серебро, ртуть, медь и др.

Несмотря на большое разнообразие, металлы объединены рядом общих физических и химических свойств, называемых металлическими. Все характерные свойства металлов обусловлены наличием особой химической связи в металлах – металлической связи. Особенности металлической связи придают металлу характерные физические свойства: электро- и теплопроводность, пластичность, блеск и непрозрачность.

Все металлы, за исключением ртути, при обычных условиях твердые вещества с характерным блеском, хорошо проводят электрический ток и тепло. Наиболее яркий блеск имеет серебро. Электропроводность – основное свойство веществ с металлической связью. К лучшим проводникам относятся серебро, медь, золото, алюминий, хром. Наибольшей теплопроводностью обладают серебро, медь, золото, наименьшей – алюминий, хром, ртуть.

Металлы характеризуются высокой пластичностью, т. е. способны сохранять измененную форму в результате воздействия деформи-

рующих нагрузок. Наличие пластичности позволяет вытягивать металлы в проволоку, прокатывать их в тонкие листы. Наиболее пластичны серебро, золото, медь, свинец, олово.

Все металлы условно подразделяются на две группы: черные и цветные. Железо и сплавы железа (сталь и чугун) называют черными металлами, а остальные металлы и их сплавы – цветными. По плотности различают металлы легкие и тяжелые. К легким металлам относятся калий, натрий, кальций, алюминий, к тяжелым – олово, свинец, никель, ртуть, золото, платина. Температура плавления металлов также различна: от $-38,9$ (ртуть) до $+3380^{\circ}\text{C}$ (вольфрам).

Металлы могут отличаться и по твердости: самыми мягкими металлами являются натрий и калий (режутся ножом), а самыми твердыми – вольфрам, хром.

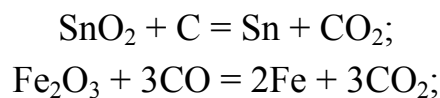
В расплавленном состоянии металлы могут распределяться друг в друге, образуя сплавы. Большинство расплавленных металлов могут смешиваться друг с другом в неограниченных количествах. При смешивании расплавленных металлов либо происходит простое растворение расплавов одного металла в другом, либо металлы вступают в химическое соединение. Чаще всего сплавы представляют собой смеси металлов с их химическими соединениями. В состав сплавов могут входить также и неметаллы (чугун – сплав железа с углеродом). Свойства сплавов существенно отличаются от свойств составляющих их элементов.

Различные металлические свойства металлов обуславливают их применение в разных областях. Металлы служат основными конструкционными материалами в машиностроении и приборостроении, строительной и химической промышленности. Ни одна область техники немыслима без сплавов железа, алюминия, хрома, никеля, меди и т. д. Металлы используются в электротехнической промышленности для изготовления проволоки, кабелей и других проводников (медь, алюминий), для нанесения защитно-декоративных покрытий (хром, никель, олово), в качестве промышленных катализаторов (железо, никель, платина, медь).

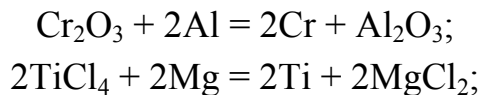
В зависимости от природы металла, состава и химических свойств минералов в металлургии применяют разные *способы получения металлов*.

1. Пирометаллургический метод – восстановление металла при высокой температуре:

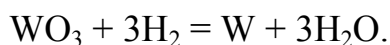
– карботермический – восстановление углеродом, оксидом углерода (II):



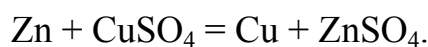
– металлотермический – восстановление металлами. Если восстановитель магний – магнийтермия, алюминий – алюмотермия и т. д.:



– восстановление водородом:

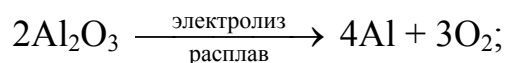


2. Гидрометаллургический способ – восстановление металла из водного раствора:

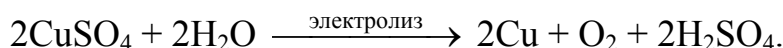


3. Электрометаллургический метод – восстановление металлов электрическим током:

– восстановление из расплавов – получают активные металлы:



– восстановление из растворов – получают малоактивные металлы:



18.2. Щелочные и щелочноземельные металлы

Общая характеристика. Элементы IA группы Li, Na, K, Rb, Cs, Fr называются щелочными металлами, элементы IIA группы Ca, Sr, Ba, Ra – щелочноземельными.

Степени окисления этих элементов совпадают с номерами групп и равны соответственно +1 и +2.

Все s-элементы – типичные металлы, обладающие высокой электро- и теплопроводностью. Для s-элементов, в основном, характерны соединения с ионным типом химической связи.

Валентные электроны атомов слабо связаны с ядром. Легко теряя электроны, атомы металлов проявляют свойства сильных восстановителей.

При нагревании атомы щелочных и щелочноземельных металлов переходят в возбужденное состояние, которое является очень неустойчивым.

тойчивым. Атом возвращается в исходное состояние, электрон переходит на более низкую по энергии орбиталь, испуская квант света определенной длины волны и энергии. Если длина волны отвечает видимой части спектра, этот переход приводит к появлению окраски, поэтому щелочные и щелочноземельные металлы окрашивают пламя в характерные цвета: литий – алый, натрий – желтый, калий – фиолетовый, рубидий – красный, цезий – голубой, кальций – красный, стронций – малиновый, барий – зеленый.

Распространение в природе. В свободном состоянии *s*-металлы не существуют вследствие высокой химической активности. Массовое содержание в природе Na, K, Mg и Ca достаточно велико – от 1,84 (K) до 2,96 мас. % (Ca). Остальные *s*-элементы встречаются в природе в небольших количествах.

Получение. Металлы IA и IIA групп – сильные восстановители, поэтому их получение требует больших энергетических затрат, поскольку нужно использовать либо высокотемпературные процессы, либо электрический ток. Li, Na и металлы подгруппы бериллия получают электролизом расплавов хлоридов с добавками, понижающими их температуру плавления.

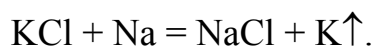
Так, получение Na из хлорида натрия в промышленности осуществляется в стальном электролизере с графитовым анодом и круговым стальным катодом. Применяется электролит, содержащий 60% CaCl₂ и 40% NaCl. В электролизере происходят следующие электродные реакции:



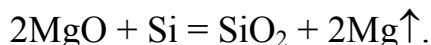
Щелочноземельные металлы получают также из оксидов алюмотермией:



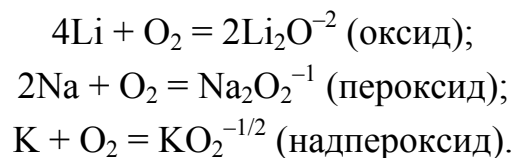
K, Rb и Cs получают металлотермическим методом из солей или оксидов, используя в качестве восстановителей менее летучие металлы:



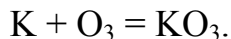
Mg можно получить термическим восстановлением оксида магния:



Химические свойства. При взаимодействии щелочных металлов с *кислородом* только Li образует оксид, остальные металлы образуют смесь оксидов, пероксидов и надпероксидов:



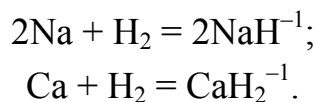
При действии озона на щелочные металлы образуются озониды:



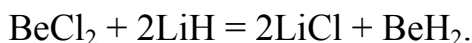
Металлы подгруппы бериллия при взаимодействии с кислородом образуют оксиды. В зависимости от температуры барий может образовывать оксид BaO и пероксид BaO₂ (при температуре выше 600°C).

Пероксиды в реакциях проявляют окислительно-восстановительную двойственность, поскольку содержат кислород в промежуточной степени окисления –1.

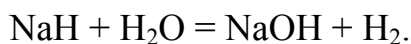
Все *s*-элементы, за исключением Be, при нагревании с **водородом** образуют гидриды:



Гидрид бериллия BeH₂ получают косвенным путем по реакции:



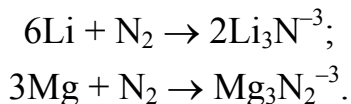
BeH₂ и MgH₂ – полимеры с ковалентным типом связи. Остальные гидриды имеют ионную кристаллическую решетку. Все гидриды – сильные восстановители:



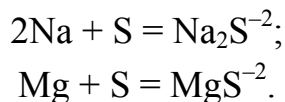
Все *s*-металлы окисляются **галогенами** при нагревании:



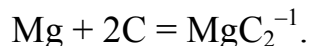
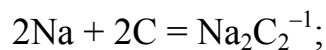
Из щелочных металлов с **азотом** при обычных условиях взаимодействует только Li, металлы II группы взаимодействуют при нагревании, образуя нитриды:



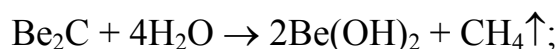
Все металлы IA и IIA групп реагируют с **серой**, образуя сульфиды:



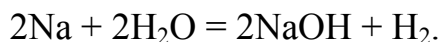
Взаимодействие *s*-металлов с **углеродом** приводит к образованию карбидов:



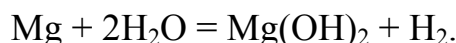
Карбиды реагируют с водой:



Все щелочные и щелочноземельные металлы при взаимодействии с холодной **водой** образуют гидроксиды и водород:

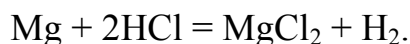


Магний взаимодействует с водой при нагревании:

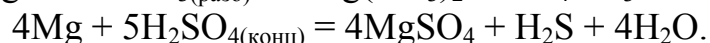
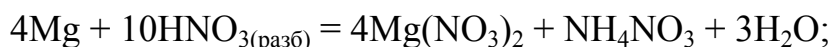


Бериллий с водой не реагирует, так как покрыт защитной оксидной пленкой.

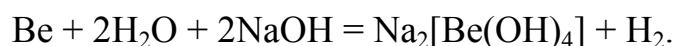
Металлы взаимодействуют с **кислотами-неокислителями** HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$ с выделением водорода:



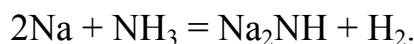
С **кислотами-окислителями** HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ *s*-металлы реагируют бурно, восстанавливая их максимально:



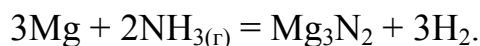
С растворами **щелочей** реагирует только бериллий:



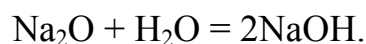
Щелочные металлы при взаимодействии с **жидким аммиаком** или при нагревании в парах аммиака образуют ионные амиды и имиды:



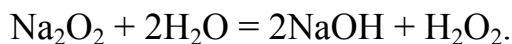
Кальций, стронций и барий при взаимодействии с жидким аммиаком также образуют амиды. При нагревании в **парах аммиака** они образуют нитриды:



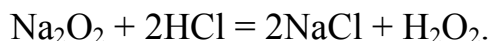
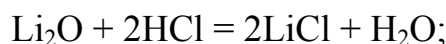
Соединения s-металлов. Оксиды s-металлов, кроме BeO , являются основными. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов легко взаимодействуют с водой, образуя щелочи:



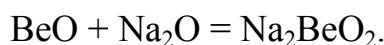
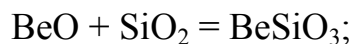
MgO медленно реагирует с водой. BeO с водой не взаимодействует. Пероксиды и надпероксиды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой:



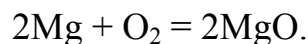
Оксиды, пероксиды и надпероксиды взаимодействуют с кислотами:



BeO амфотерен, в расплавах с кислотными и амфотерными оксидами образует соли:



Получают некоторые оксиды s-металлов при непосредственном контакте металлов с кислородом:



Na₂O и K₂O можно получить восстановлением пероксидов металлами:



Оксиды MeO можно получить термическим разложением кислородсодержащих солей:



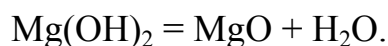
Гидроксиды щелочных металлов MeOH – кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Это щелочи, они полностью диссоциируют в воде на ионы. Их основные свойства усиливаются от LiOH к CsOH.

Me(OH)₂ более слабые основания по сравнению с MeOH. Be(OH)₂ и Mg(OH)₂ – слабые основания, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ – щелочи.

MeOH термически устойчивы, выдерживают нагревание до 1000°C. NaOH и KOH плавятся без разложения. LiOH разлагается при нагревании:

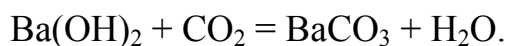
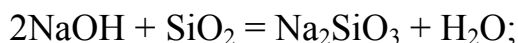
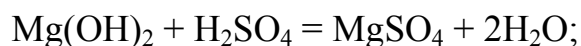


При нагревании $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ разлагаются на оксид и воду:



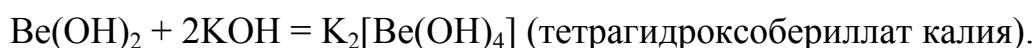
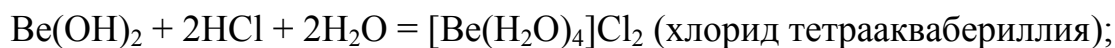
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ плавятся без разложения.

Гидроксиды реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



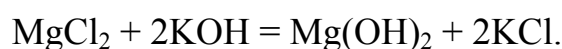
Растворы щелочей нельзя хранить на воздухе и сплавлять в стеклянной и фарфоровой посуде (их плавят в посуде из никеля или железа).

Гидроксид бериллия – амфотерный гидроксид, растворяясь в кислотах и щелочах, образует комплексы:

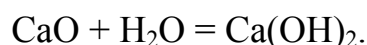


В комплексах бериллий имеет координационное число 4, соответствующее sp^3 -гибридизации орбиталей атома бериллия.

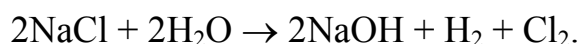
Получают $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ по обменной реакции:



Гидроксиды остальных металлов получают взаимодействием оксидов с водой:

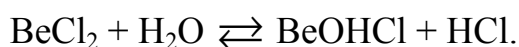


В промышленности щелочи получают электролизом растворов хлоридов соответствующих металлов:



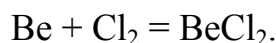
Галогениды *s*-металлов – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (малорастворимы LiF , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2). Из водных растворов соли выделяются в виде кристаллогидратов чаще с двумя, четырьмя, шестью молекулами воды. Особенно энергично присоединяет воду CaCl_2 , образуя $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В прокаленном виде его используют в качестве осушителя.

Галогениды Be и Mg подвергаются гидролизу, так как образованы слабыми основаниями:

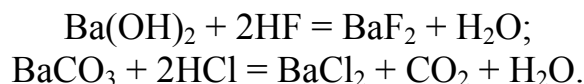


Галогениды имеют высокие температуры плавления и кипения, при нагревании испаряются, не разлагаясь.

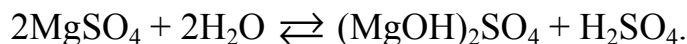
Получают галогениды при непосредственном соединении простых веществ:



Также галогениды получают взаимодействием галогенводородных кислот с гидроксидами или карбонатами соответствующего металла:



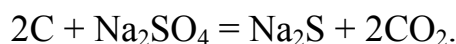
Сульфаты *s*-металлов – кристаллические вещества, растворимые в воде, кроме CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 . Сульфаты бериллия и магния подвергаются гидролизу, в результате чего их водные растворы имеют кислую среду:



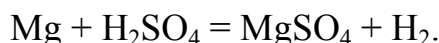
Сульфаты щелочных металлов термически устойчивы, менее устойчивы сульфаты щелочноземельных металлов:



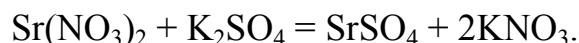
Сульфаты проявляют окислительные свойства только при нагревании:



Получают сульфаты окислением металлов серной кислотой:



Нерастворимые сульфаты получают обменной реакцией:



Нитраты – кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Термически неустойчивые, при нагревании разлагаются с выделением свободного кислорода.

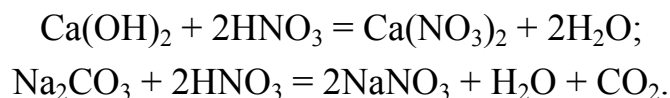
Нитраты металлов I группы (кроме Li) разлагаются с образованием нитритов:



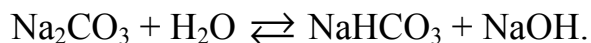
Нитраты металлов II группы и нитрат лития разлагаются по схеме



Получают нитраты растворением металлов в азотной кислоте, взаимодействием оксидов, гидроксидов или карбонатов с азотной кислотой:

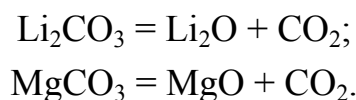


Карбонаты и **гидрокарбонаты** щелочных металлов – кристаллические вещества, растворимые в воде. Их водные растворы вследствие гидролиза имеют щелочную среду:



Карбонаты *s*-элементов II группы в воде нерастворимы.

Карбонаты щелочных металлов (кроме Li_2CO_3) при нагревании плавятся не разлагаясь. Остальные карбонаты разлагаются при нагревании:



Литий и металлы II группы не образуют твердых гидрокарбонатов, хотя они существуют в растворах. Наличие в воде $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ делает воду жесткой.

Жесткость воды – совокупность свойств воды, обусловленных содержанием в ней преимущественно катионов кальция и магния. Жесткость бывает временной и постоянной.

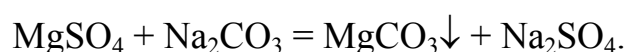
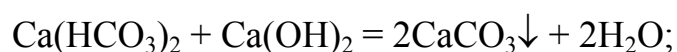
Временная жесткость вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Устраняется такая жесткость кипячением, поскольку все гидрокарбонаты разлагаются при температурах от 100 до 300°C:



Постоянная жесткость обусловлена наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов этих металлов. Эти соли не разлагаются при кипячении.

Жесткая вода имеет жесткость >10 ммоль-экв/л. Жесткая вода способствует усиленному образованию накипи в паровых котлах, отопительных приборах, что значительно снижает интенсивность теплообмена, приводит к перерасходу топлива. Жесткость усиливает расход моющих средств при стирке.

Для уменьшения или устранения жесткости применяются реагентный метод и ионный обмен. Самый распространенный из реагентных методов – известково-содовый:



Для умягчения воды в промышленных масштабах разработаны различные виды катионообменных материалов.

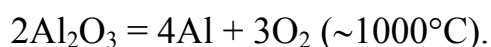
18.3. Алюминий

Общая характеристика. Электронная конфигурация основного состояния алюминия $3s^23p^1$ характеризуется наличием одного неспаренного электрона. В возбужденном состоянии число неспаренных электронов увеличивается до трех. В соединениях алюминий проявляет характерную степень окисления +3.

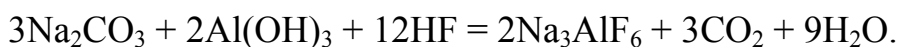
Распространение в природе. Содержание алюминия в земной коре составляет 8,3 мас. %. Это наиболее распространенный металлический элемент. Алюминий входит в состав большого числа (более 250) минералов, главным образом алюмосиликатов, из которых в основном образована земная кора. Важнейшими минералами, содержащими алюминий, являются Al_2O_3 – корунд, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – боксит, Na_3AlF_6 – криолит, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – каолинит.

Получение. Алюминий получают электролизом раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 (содержание последнего составляет 92–94%). Температура плавления чистого Al_2O_3 равна 2072°C , электролиз при такой температуре невозможен из-за отсутствия стойких материалов для изготовления электролитической ванны и электродов. Применение криолита позволяет проводить электролиз при сравнительно низкой температуре – менее 1000°C . Удобство использования криолита в качестве растворителя состоит в том, что он достаточно электропроводен. Благодаря сравнительно низкой плотности расплава жидкий алюминий опускается на дно электролизера, чем облегчается выделение газов на аноде. Катодом служит выложенный графитовыми плитами корпус электролизера. На нем выделяется алюминий, на угольном аноде – кислород. Выделяющийся кислород сразу же взаимодействует с материалом анода, при этом анод горит и по мере сгорания его опускают так, чтобы он был все время погружен в расплав.

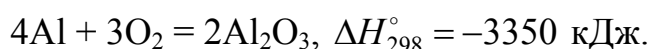
Суммарный процесс электролиза можно записать схемой



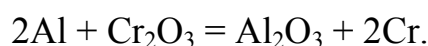
Криолит Na_3AlF_6 в виде минерала встречается редко, поэтому его готовят искусственно путем совместного растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и соды Na_2CO_3 в плавиковой кислоте HF :



Химические свойства. Алюминий химически активен, на воздухе покрывается тончайшей оксидной пленкой, которая делает его пассивным. Благодаря защитной пленке при обычных условиях алюминий инертен. При нагревании алюминий энергично взаимодействует с *кислородом*, выделяя большое количество теплоты:

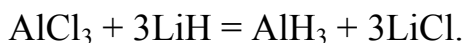


Алюминий используют как восстановитель в производстве марганца, хрома, ванадия и других металлов:

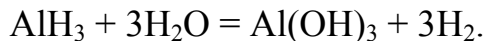


Этот метод получения металлов называется алюмотермия.

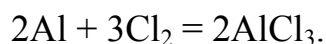
Алюминий непосредственно с *водородом* не взаимодействует. Гидрид алюминия получают косвенным путем:



Гидрид алюминия разлагается водой:

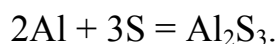


При обычных условиях алюминий реагирует с *галогенами* F_2 , Cl_2 , Br_2 и при нагревании с I_2 :

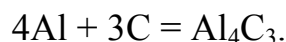
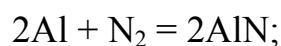


Вследствие гидролиза галогениды алюминия дымят во влажном воздухе.

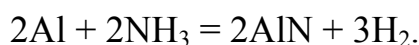
Сульфид алюминия образуется при нагревании алюминия с *серой*:



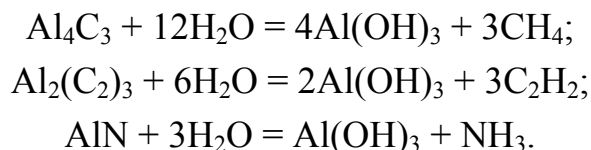
При высоких температурах алюминий реагирует с *азотом*, *углеродом*:



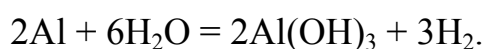
Нитрид алюминия можно получить также взаимодействием алюминия с *аммиаком* при нагревании:



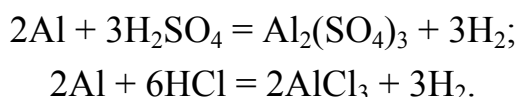
Алюминий образует карбиды Al_4C_3 (метанид), $\text{Al}_2(\text{C}_2)_3$ (ацетиленид). Карбиды и нитриды разлагаются водой:



Алюминий относится к активным металлам и может взаимодействовать с *водой* при обычных условиях, однако его поверхность покрыта тонкой прочной оксидной пленкой, препятствующей протеканию реакции. Если поверхность алюминия очистить от оксидной пленки под слоем ртути, то образуется амальгама (сплав алюминия с ртутью), и проамальгамированный алюминий реагирует с водой:

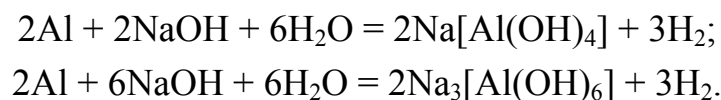


Алюминий взаимодействует с *кислотами-неокислителями*, образуя ионы Al^{3+} :



Концентрированная серная и азотная кислоты, а также *сильно разбавленная азотная кислота* не взаимодействуют с алюминием, так как еще больше пассивируют его, увеличивая толщину оксидной пленки на поверхности.

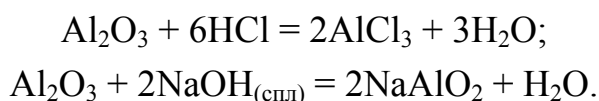
Алюминий растворяется в растворах щелочей:



Соединения алюминия. *Оксид* Al_2O_3 термически устойчив. Существует несколько кристаллических форм Al_2O_3 . Наиболее известен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) – твердое, тугоплавкое, химически инертное вещество.

Химическая стойкость и термическая устойчивость Al_2O_3 объясняются прочностью связи Al-O , в образовании которой участвуют свободные *d*- и *p*-орбитали атома алюминия и неподеленные электронные пары атома *O* путем донорно-акцепторного взаимодействия.

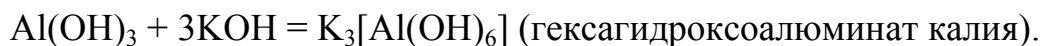
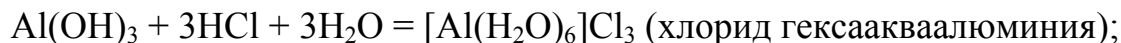
Al_2O_3 – амфотерный оксид, нерастворимый в воде, но растворимый в кислотах и щелочах с образованием алюминатов:



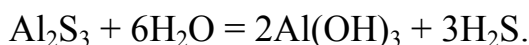
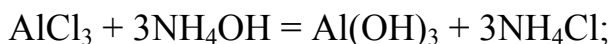
В растворах щелочей образуются гидроксокомплексы:



Гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ термически неустойчив, теряет воду при нагревании выше 100°C . $\text{Al}(\text{OH})_3$ – слабый нерастворимый в воде амфотерный гидроксид, легко растворимый в кислотах и щелочах с образованием катионных и анионных комплексов:



Получают гидроксид алюминия действием щелочей или гидроксида аммония на соли алюминия или гидролизом солей очень слабых кислот:

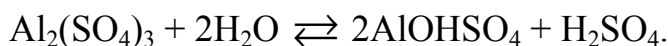


Соли алюминий образует с большинством известных кислот. Ионы Al^{3+} существуют в водных растворах в виде гексааквакомплексов $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Соединения Al^{3+} выделяются из растворов в виде кристаллогидратов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и др.

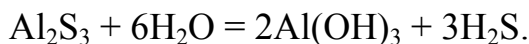
Сульфаты алюминия с сульфатами щелочных металлов образуют двойные соли – квасцы. Так, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – алюмокалиевые квасцы, широко применяемые в практике для очистки воды, при дублении кож, протравлении тканей перед покраской.

Все соли Al^{3+} растворимы, кроме AlPO_4 , AlF_3 .

В водных растворах соли Al^{3+} подвергаются гидролизу, так как образованы слабыми основаниями:



Соли, образованные слабыми кислотами (сульфиды, карбонаты, цианиды и др.), не могут быть выделены из водных растворов, поскольку гидролизуются полностью:



Среди *s*- и *p*-металлов алюминий является лучшим комплексообразователем. Ион Al^{3+} характеризуется большим зарядом, малым радиусом и наличием вакантных *s*-, *p*- и *d*-орбиталей. Для алюминия и его аналогов характерны координационные числа 4, 6, что соответствует sp^3 - и sp^3d^2 -гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и образованию тетраэдрических и октаэдрических комплексов.

Для алюминия наиболее типичны комплексы с H_2O , OH^- , F^- :



18.4. Свойства *d*-элементов

Общая характеристика. К *d*-элементам относятся элементы побочных подгрупп периодической системы. В атомах *d*-элементов с увеличением заряда ядра заполняются орбитали предвнешнего ($n - 1$) слоя. Валентными электронами, участвующими в образовании химической связи, являются электроны внешнего *s*- и предвнешнего *d*-подуровней.

Несмотря на многообразие, *d*-элементы обладают рядом общих свойств.

В соединениях *d*-элементы проявляют переменные степени окисления. Низкую степень окисления +2 проявляют практически все *d*-элементы, так как на внешнем слое у большинства из них находится два электрона. Высшая степень окисления для большинства *d*-элементов равна номеру группы. Для элементов VIII группы высшая степень окисления +8 не характерна.

В низших степенях окисления *d*-металлы проявляют основные и восстановительные свойства (Mn^{2+}). В высоких степенях окисления *d*-элементы проявляют кислотные и окислительные свойства (MnO_4^-). В промежуточных степенях окисления *d*-металлы проявляют амфотерные свойства (MnO_2).

d-Элементы образуют многочисленные и разнообразные комплексные соединения. По сравнению с *s*- и *p*-металлами *d*-элементы имеют большое число валентных орбиталей внешнего и предвнешнего электронных слоев и относительно небольшие радиусы атомов, поэтому склонны к комплексообразованию. *d*-Элементы могут быть как донорами, так и акцепторами электронных пар, образуя координационную связь.

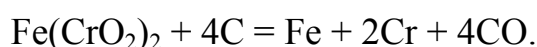
d-Элементы образуют соединения внедрения с неметаллами, имеющими небольшой атомный радиус (H, O, C, N, B, Si). Образуются металлоподобные гидриды, карбиды, бориды, силициды. Многие из них обладают высокой твердостью, жаростойкостью, химической стойкостью.

Хром и его соединения. В соединениях хром проявляет степени окисления +2, +3, +6. Состояние со степенью окисления +3 наиболее устойчиво.

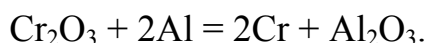
Хром – очень твердый и тугоплавкий металл. Как известно, высокая температура плавления свидетельствует о заметном ковалентном вкладе в химическую связь. У *d*-элементов этот ковалентный вклад обусловлен наличием неспаренных электронов на *d*-оболочке. У атома хрома наблюдается «проскок» одного электрона с 4*s*- на 3*d*-подуровень и образование стабильной конфигурации *d*⁵. Наличие шести неспаренных электронов в кристаллах *d*-элементов VI группы обеспечивает максимальный ковалентный вклад и самые высокие температуры плавления среди металлов.

Хром широко используется для получения нержавеющей стали.

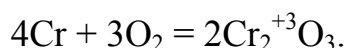
Хром получают в виде сплава с железом (феррохрома), восстанавливая углем хромистый железняк в электрических печах:



Хром можно получить алюмотермическим способом из оксида Cr_2O_3 :

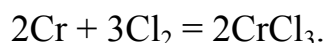


Порошок хрома легко сгорает в кислороде при нагревании до 800°C, образуя оксид в устойчивой степени окисления:

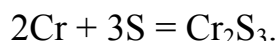


Все *d*-элементы с водородом химически не взаимодействуют.

При комнатной температуре хром реагирует с фтором, а при нагревании с остальными галогенами:

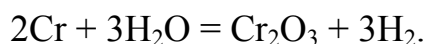


Сплавлением хрома с серой образуется сульфид:



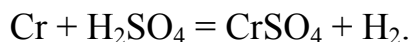
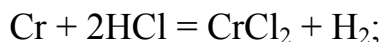
При нагревании хром соединяется с азотом с образованием нитридов. С углеродом образуются карбиды, относящиеся к нестехиометрическим соединениям. Нитриды и карбиды хрома – это твердые, тугоплавкие, химически инертные соединения.

Хром стоит в ряду напряжений до водорода, однако он является довольно инертным металлом, что обусловлено пассивацией – образованием на поверхности тонкой, но плотной оксидной пленки. Лишь раскаленный до красна хром реагирует с водяным паром:



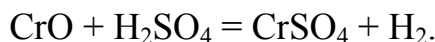
В неактивном состоянии хром довольно активен и взаимодействует с кислотами-неокислителями HCl и $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб})$ с образованием

соединений Cr^{2+} , поскольку в этих условиях пассивирующая пленка разрушается:

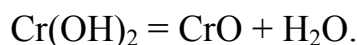


Кислоты-окислители HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ на хром не действуют, а еще больше пассивируют металл.

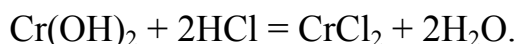
Оксид CrO – черное тугоплавкое вещество, нерастворимое в воде. Это основной оксид, реагирует с кислотами:



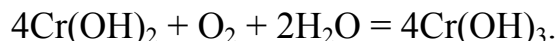
Получают осторожным обезвоживанием $\text{Cr}(\text{OH})_2$ в восстановительной атмосфере:



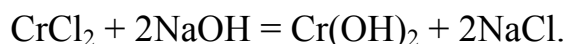
Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – слабое нерастворимое основание, взаимодействует только с кислотами:



Поскольку степень окисления +2 для хрома неустойчива, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ легко окисляется кислородом воздуха:



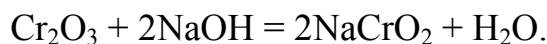
Получают реакцией обмена из солей в инертной среде:



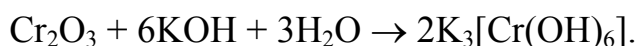
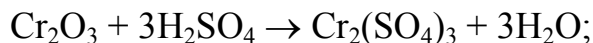
Из солей хрома (II) относительно устойчив кристаллогидрат $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (хромовый купорос), цианидный комплекс $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

Оксид Cr_2O_3 – тугоплавкое темно-зеленое вещество. Применяется в качестве абразивного материала.

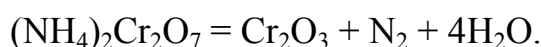
Проявляя амфотерные свойства, Cr_2O_3 взаимодействует со щелочами при сплавлении:



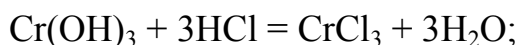
Cr_2O_3 в мелкодисперсном состоянии растворяется в сильных кислотах и щелочах:



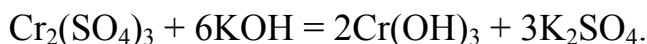
Получают разложением гидроксида или солей:



Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – слабый нерастворимый гидроксид с ярко выраженными амфотерными свойствами, растворяется в кислотах и щелочах:

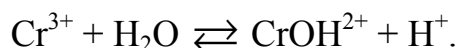
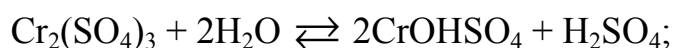


Получают реакцией обмена из солей:



В водных растворах соединения хрома (III) обладают высокой устойчивостью, поэтому хром (III) образует соли со многими известными кислотами. Ионы хрома (+3) существуют в виде гидратных комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Из водных растворов соли выделяют в виде кристаллогидратов $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и др. Сульфат хрома с сульфатами щелочных металлов образует двойные соли $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – хромовые квасцы, по составу и структуре аналогичные алюминиевым квасцам.

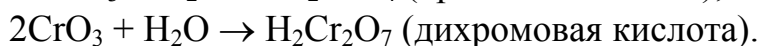
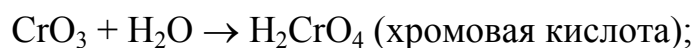
Соли хрома (III) подвергаются гидролизу, так как образованы слабым основанием:



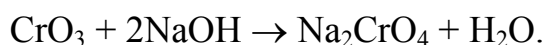
Оксид CrO_3 – твердое кристаллическое вещество красного цвета. Термически неустойчив, разлагается при нагревании:



CrO_3 – кислотный оксид, жадно впитывает влагу, хорошо растворяется в воде:

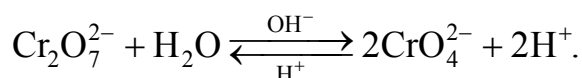


CrO_3 легко растворяется в щелочах:



Хромовой и дихромовой кислотам соответствуют соли – хроматы (желтые) и дихроматы (оранжевые).

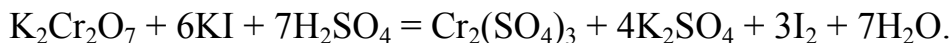
Между хромат- и дихромат-ионами устанавливается равновесие, которое может быть смещено изменением характера среды:



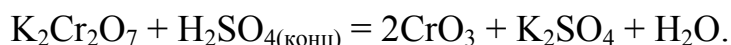
В кислых средах устойчивы дихроматы, в щелочных – хроматы. Хроматы и дихроматы при сильном нагревании разлагаются:



Соединения хрома (VI) являются сильными окислителями:



Оксид CrO_3 получают по реакции:



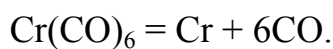
H_2CrO_4 получают растворением CrO_3 :



Хром образует многочисленные комплексные соединения с лигандами: NH_3 , F^- , Cl^- , OH^- , H_2O , CN^- и др.

Хром во всех соединениях имеет координационное число 6, внутреннюю d^2sp^3 -гибридизацию, которой соответствует октаэдрическое расположение лигандов.

Хром образует гексакарбонил $\text{Cr}(\text{CO})_6$ – бесцветное твердое вещество. Разложением карбониллов при нагревании получают тонкие порошки чистых металлов:

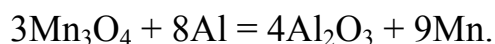


Соединения хрома окрашены и служат пигментами красок и лаков: Cr_2O_3 – хромовая зеленая, PbCrO_4 – хромовая желтая, $(\text{PbOH})_2\text{CrO}_4$ – хромовая красная, ZnCrO_4 – цинковая желтая. Хромовые краски отличаются красотой и устойчивостью к свету.

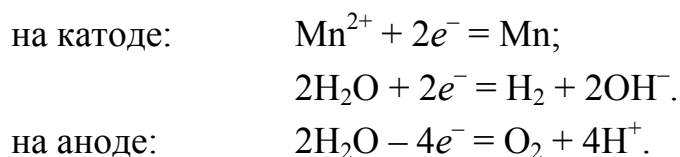
Марганец и его соединения. В соединениях марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Наиболее характерны степени окисления +2, +4, что отвечает устойчивой электронной конфигурации d^5 , d^3 . Марганец имеет высокую $t_{\text{пл}}$.

Марганец в свободном виде не встречается.

Марганец можно получить алюмотермическим способом:

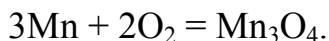


Чистый марганец получают электролизом MnSO_4 в слабощелочной среде с последующим вакуумным переплавом:

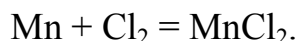


Стали, содержащие марганец, обладают высокой твердостью и прочностью. Их используют при получении железнодорожных рельсов, деталей камнедробильных машин.

Марганец при нагревании соединяется с кислородом:



Марганец взаимодействует с галогенами, образуя галогениды низших степеней окисления:

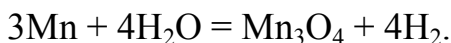


Марганец горит в азоте с образованием нитридов Mn_3N_2 , MnN и др. Марганец реагирует с серой, образуя сульфиды:

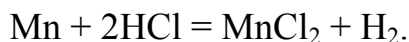


Марганец в расплавленном состоянии взаимодействует с углеродом, образуя карбиды, чаще Mn_3C – это непрочные металлоподобные карбиды, которые разлагаются в разбавленных кислотах.

Mn при нагревании разлагает воду:



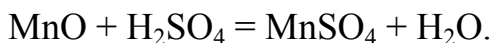
Марганец энергично взаимодействует с кислотами-неокислителями, образуя соли марганца (II):



Подобным образом действуют на марганец кислоты-окислители:



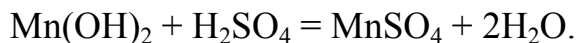
Оксид MnO – основной оксид, нерастворим в воде, взаимодействует с кислотами:



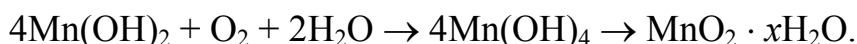
Получают его разложением солей:



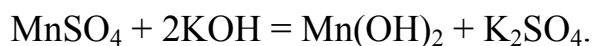
Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – основание средней силы, немного растворимое в воде. Взаимодействует с кислотами:



Легко окисляется кислородом воздуха по схеме

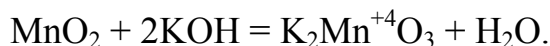


Получают реакцией обмена из солей:

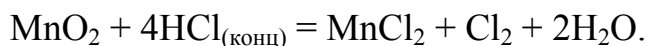


Оксиды Mn_2O_3 , Mn_3O_4 рассматривают как соли метамарганцеватистой H_2MnO_3 и ортомарганцеватистой кислот H_4MnO_4 .

Оксид MnO_2 – нерастворимое в воде твердое вещество, слабоамфотерное, с преобладанием кислотных свойств. Взаимодействует со щелочами:



MnO_2 инертен по отношению к кислотам без нагревания, при нагревании не образует катиона Mn^{4+} , а проявляет окислительные свойства:



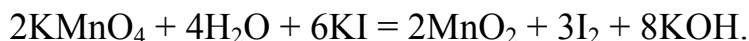
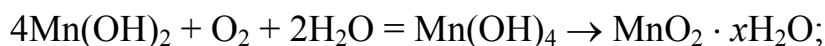
Получают MnO_2 разложением нитрата или Mn_2O_7 :



Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$ – очень слабое, нерастворимое основание, обладающее амфотерными свойствами. $\text{Mn}(\text{OH})_4$ рассматривают чаще как марганцоватистую кислоту.

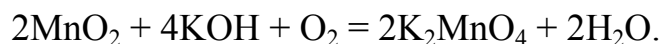
Формула $\text{Mn}(\text{OH})_4$ условна, это соединение переменного состава, ему соответствует формула $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гидратированный оксид $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ еще более сильный окислитель, чем безводный MnO_2 .

Получают окислением $\text{Mn}(\text{OH})_2$ или восстановлением KMnO_4 в нейтральной среде:



Кислотный оксид MnO_3 и соответствующая ему марганцовистая кислота H_2MnO_4 не выделены вследствие их нестойкости. При получении они мгновенно разлагаются.

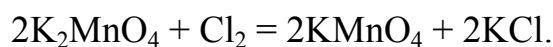
Соли марганцовистой кислоты H_2MnO_4 – манганаты (зеленого цвета) получают сплавлением MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей:



Манганаты в водных растворах существуют только в сильнощелочной среде, в противном случае диспропорционируют:



Соединения Mn^{6+} являются сильными окислителями и легко восстанавливаются до MnO_2 (в щелочной среде) или солей Mn^{2+} (в кислой среде). Однако при действии более сильных окислителей они превращаются в перманганаты:



Оксид Mn_2O_7 термически неустойчив, разлагается при ударе или нагревании:



Это кислотный оксид, легко растворяется в воде с образованием марганцевой кислоты $HMnO_4$.

$HMnO_4$ наименее устойчива, существует в растворах с концентрацией не более 20%. При большей концентрации разлагается:



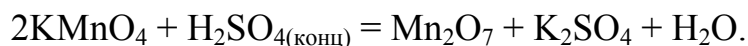
$HMnO_4$ – сильная кислота. Ей соответствуют соли – перманганаты.

Твердые перманганаты термически неустойчивы, разлагаются при нагревании:



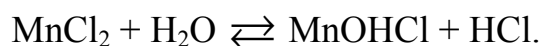
Mn_2O_7 , $HMnO_4$, перманганаты – сильные окислители. Продукты их восстановления зависят от характера среды.

Получают Mn_2O_7 по реакции:



Марганец образует соли со всеми известными кислотами. Ионы Mn^{2+} в растворе существуют в виде гидратных комплексов, которые из водных растворов кристаллизуются в виде кристаллогидратов $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ и др.

Соли марганца (II) гидролизуются:



Производные Mn^{2+} проявляют восстановительные свойства. В кислой среде окисление сопровождается образованием MnO_2 , с очень сильными окислителями образуются перманганаты. В сильнощелочной среде образуются манганаты.

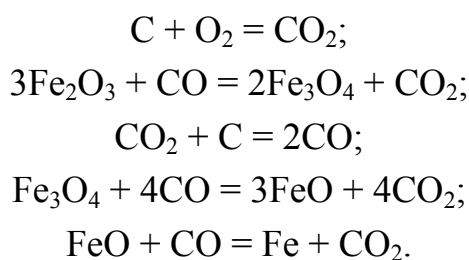
Для марганца (II) характерно образование комплексных соединений с лигандами: CN^- , CNS^- , OH^- , NH_3 и др. Координационное число марганца равно 6, это октаэдрические комплексы с sp^3d^2 - или d^2sp^3 -гибридизацией орбиталей марганца.

Железо, кобальт, никель и их соединения. Fe, Co, Ni очень близки по свойствам. Характерные степени окисления +2, +3. Высшая степень окисления +6 встречается только у железа, она осуществляется за счет распаривания 4s-электронов. Это соединения с ковалентным характером. Железо +3 более устойчиво, чем железо +2, так как имеет по одному электрону на каждой из пяти орбиталей.

Fe, Co, Ni ферромагнитны, являются основой практически всех важных магнитных материалов (ферромагнетизм – разновидность парамагнетизма, при которой намагниченность сохраняется после устранения внешнего магнитного поля). Соединения никеля и особенно кобальта ядовиты.

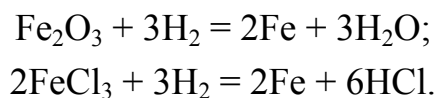
В свободном состоянии металлы семейства железа не существуют, изредка встречается самородное железо метеоритного или вулканического происхождения.

Железо используется в основном в виде стали и чугуна (сплава железа с углеродом). Выплавку чугуна ведут в домнах. Перерабатывают только кислородсодержащие руды. Углерод берут в виде кокса. Химические реакции, лежащие в основе восстановления руды:



Получают чугун (3–4% C), затем чугун окисляют с целью уменьшения содержания углерода до 1%. «Передел» чугуна в сталь осуществляется конверторным или мартеновским методом, а также в электропечах.

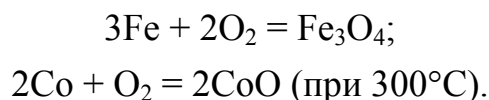
Железо в чистом виде получают восстановлением оксида или хлорида водородом:



Производство Co и Ni – сложный технологический процесс. Он сводится к получению оксидов этих металлов с последующим восстановлением углеродом в электрических печах.

Особенно чистые железо и никель (99,99% чистоты) получают из карбониллов металлов.

Fe, Co, Ni при нагревании взаимодействуют с кислородом:



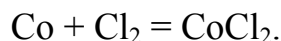
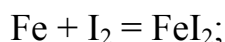
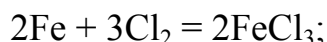
Все оксиды имеют переменный состав, зависящий от условий получения.

С влажным воздухом железо образует гидратированный оксид железа, ржавчину:



Металлы семейства железа, особенно никель, поглощают значительное количество водорода, образуя нестехиометрические соединения типа FeH , NiH_2 . Это черные порошки, самовоспламеняющиеся на воздухе. Металлы семейства железа широко используются в качестве катализаторов в реакциях гидрирования.

Fe, Co, Ni окисляются галогенами при нагревании, образуя кристаллические соединения:



Никель не разрушается фтором даже при температуре красного каления, поэтому из него изготавливают аппаратуру, работающую в атмосфере фтора.

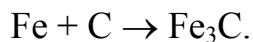
Все три элемента энергично взаимодействуют с серой, образуя сульфиды двух типов MeS , MeS_2 :



Fe, Co, Ni образуют также сульфиды Me_3S_4 , аналогичные по составу Fe_3O_4 . Все сульфиды являются нестехиометрическими соединениями.

Fe, Co, Ni взаимодействуют с азотом, образуя нитриды разного состава Fe_2N , CoN , Ni_3N_2 и др.

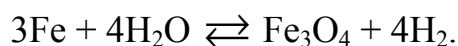
Металлы семейства железа в расплавленном состоянии реагируют с углеродом, образуя карбиды, чаще всего Me_3C :



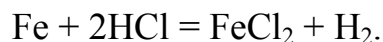
Нитриды, карбиды – это продукты внедрения атомов неметалла в пустоты кристаллической структуры металла. Неустойчивы, разлагаются под действием разбавленных кислот.

В ряду стандартных электродных потенциалов Fe, Co, Ni располагаются до водорода.

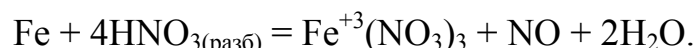
С водой реагируют только при высоких температурах:



В кислотах-неокислителях растворяются с выделением водорода, образуя ионы Me^{2+} :



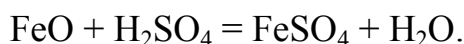
В кислотах-окислителях железо образует ионы Fe^{3+} , а кобальт и никель – ионы со степенью окисления +2:



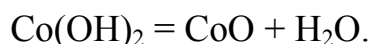
Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 пассивируют все три металла, поэтому H_2SO_4 перевозят в железной таре.

Железо, кобальт и особенно никель устойчивы по отношению к растворам и даже расплавам щелочей.

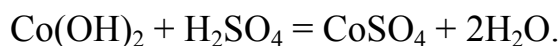
Оксиды MeO – основные оксиды. Не взаимодействуют с водой и щелочами, растворяются в кислотах:



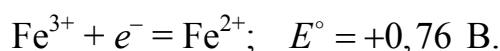
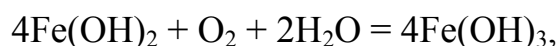
Получают разложением гидроксидов или солей:



Гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_2$ – слабые нерастворимые гидроксиды с основными свойствами, взаимодействуют даже со слабыми кислотами:

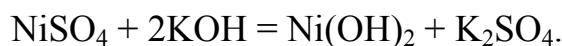


При переходе от железа к никелю устойчивость соединений со степенью окисления +2 увеличивается, поэтому $\text{Fe}(\text{OH})_2$ быстро окисляется кислородом воздуха:



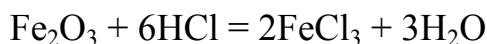
$\text{Co}(\text{OH})_2$ окисляется медленно, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ кислородом не окисляется, необходимы сильные окислители.

Получают $\text{Me}(\text{OH})_2$ реакцией обмена из солей:

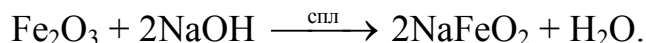


$\text{Fe}(\text{OH})_2$ можно получить только при полном отсутствии в растворе кислорода.

Оксиды Me_2O_3 – амфотерные оксиды, с преобладанием основных свойств. Не взаимодействуют с водой, реагируют с кислотами:



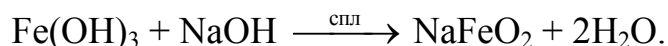
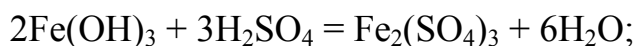
и щелочами (при сплавлении) с образованием ферритов:



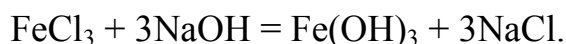
Оксиды Me_2O_3 неустойчивы, разлагаются:



Гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_3$ – очень слабые, нерастворимые гидроксиды с амфотерными свойствами, взаимодействуют с кислотами и щелочами (при сплавлении):



Амфотерные свойства $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ выражены еще слабее. Получают реакцией обмена из солей:



$\text{Ni}(\text{OH})_3$ получают окислением $\text{Ni}(\text{OH})_2$:

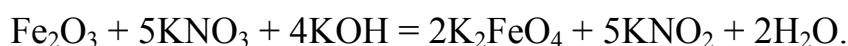


Оксиды Fe_3O_4 , Co_3O_4 , Ni_3O_4 рассматривают как солеподобные соединения: $\text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3}\text{O}_2)_2$ – феррит железа (II).

Fe_3O_4 при нагревании взаимодействует с сильными кислотами:



Оксиду FeO_3 соответствует кислота H_2FeO_4 , которая в свободном виде не получена. Соли этой кислоты – ферраты образуются в сильно окислительной среде:



Ферраты – термически неустойчивые, красные кристаллические вещества, очень сильные окислители (сильнее, чем KMnO_4):

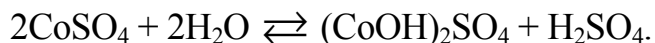


Fe, Co, Ni образуют соли практически со всеми кислотами, за исключением солей железа со степенью окисления +3 с анионами, обладающими восстановительными свойствами: FeI_3 , Fe_2S_3 , $\text{Fe}(\text{CN})_3$. Соли Fe^{2+} и Fe^{3+} существуют в равной мере. Солей Co^{+3} мало, соли Ni^{+3} отсутствуют.

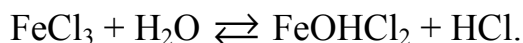
Ионы Me^{2+} , Me^{3+} в растворе существуют в виде гидратных комплексов $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Эта группа часто сохраняется в

кристаллогидратах $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора), $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все соли растворимы, кроме FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FeS , FeCO_3 .

В водных растворах соли Me^{2+} гидролизуются:



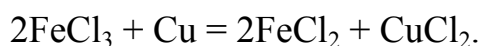
Соли Me^{3+} гигроскопичны, гидролизуются сильнее, чем соли Me^{2+} , так как образованы более слабыми основаниями:



Водные растворы солей железа (II) применяют как восстановители:



Соли железа (III) – довольно сильные окислители:



Эта реакция используется при травлении меди и ее сплавов.

Fe, Co, Ni образуют многочисленные комплексные соединения с лигандами CN^- , SCN^- , NH_3 , H_2O , Cl^- и др. с координационным числом 6. Ему соответствует октаэдрическое расположение лигандов. Особенно характерны и устойчивы цианидные комплексы, например $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Лиганды CN^- , возглавляющие спектрохимический ряд, образуют низкоспиновые внутриорбитальные комплексы с d^2sp^3 -гибридизацией, необычайно прочные.

Характерными комплексными соединениями Fe, Co, Ni являются карбонилы: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Их получают пропусканием тока газообразного CO над порошком металла при повышенном давлении и температуре. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – летучие жидкости.

При нагревании все карбонилы разлагаются с выделением особо чистых металлов.

ЛИТЕРАТУРА



1. Новиков, Г. И. Общая и экспериментальная химия: учеб. пособие / Г. И. Новиков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2007. – 832 с.
2. Глинка, Н. Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.
4. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
5. Общая и неорганическая химия: учеб.-метод. пособие / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2008. – 160 с.
6. Жарский, И. М. Теоретические основы химии. Сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский, А. Л. Кузьменко, С. Е. Орехова. – Минск: Аверсэв, 2004. – 397 с.
7. Бычек, И. В. Контрольные задания двухуровневой сложности по дисциплине «Общая, неорганическая и физическая химия»: учеб.-метод. пособие / И. В. Бычек, Л. Н. Новикова, Н. А. Гвоздева. – Минск: БГТУ, 2014. – 83 с.
8. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2010. – 116 с.
9. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
10. Дробашева, Т. Н. Общая химия: учебник / Т. Н. Дробашева. – Ростов н/Д: Феникс, 2004. – 447 с.
11. Хомченко, И. Г. Общая химия: учебник / И. Г. Хомченко. – М.: Новая волна, 2002. – 464 с.
12. Волков, А. И. Строение атомов и периодический закон: учеб. пособие / А. И. Волков. – М.: Новое знание, 2006. – 196 с.
13. Металлы: учеб.-метод. пособие / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2011. – 122 с.

СОДЕРЖАНИЕ



ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Тема 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	4
Тема 2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	8
Тема 3. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	21
3.1. Типы химических реакций.....	21
3.2. Окислительно-восстановительные реакции.....	22
Тема 4. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	32
Тема 5. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	42
Тема 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	46
Тема 7. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ	56
Тема 8. ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ	61
Тема 9. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. УСЛОВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА.....	69
Тема 10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	74
Тема 11. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	85
Тема 12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	89
12.1. Электродные потенциалы. Гальванические элементы	89
12.2. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций	97
Тема 13. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	99
Тема 14. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	102

Тема 15. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН	
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА	107
15.1. Строение атома	107
15.2. Периодический закон Д. И. Менделеева.....	114
Тема 16. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.....	117
Тема 17. НЕМЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ	132
17.1. Углерод.....	132
17.2. Кремний.....	143
Тема 18. МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ.....	149
18.1. Общая характеристика металлов	149
18.2. Щелочные и щелочноземельные металлы.....	151
18.3. Алюминий	159
18.4. Свойства <i>d</i> -элементов	163
ЛИТЕРАТУРА	176

Учебное издание

Бычек Инга Владимировна
Матыс Владимир Генрихович

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Конспект лекций

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*
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.