

Краткое содержание курса лекций ОБЩАЯ ХИМИЯ

(конспект составлен по материалам учебников, приведенных в списке литературы)

Общий список изучаемых вопросов

Лекция 1. Предмет химии. Строение атома и химическая связь

Возникновение и история развития химии.
Основные понятия и законы химии
Атомная и молекулярная массы. Моль. Эквивалент. Валентность.
Основные классы и номенклатура неорганических веществ.
Классические и квантово-механические представления об устройстве атома
Современная формулировка закона Менделеева.
Порядковый номер элемента. Изотопы.
Структура периодической системы. Периоды. Группы.
Классические и квантово-механические представления о химической связи
Типы химической связи.

Лекция 2. Основные закономерности протекания химических реакций

Роль термодинамики и кинетики в описании химических реакций
Термодинамическое описание системы
Меры выражения концентрации веществ и их взаимосвязь.
Формулировки законов термодинамики.
Применение законов термодинамики
Химическое равновесие
Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.
Скорость химической реакции
Классификация химических реакций.
Элементарные и сложные реакции.
Влияние механизма на вид кинетического уравнения реакции.
Катализаторы и каталитические системы.
Влияние различных факторов на скорость реакции.

Лекция 3. Растворы.

Определение и классификация растворов
Электролиты, неэлектролиты, электролитическая диссоциация
Причины распада молекул на ионы. Сильные и слабые электролиты
Степень диссоциации, константа диссоциации.
Закон разбавления Оствальда
Ионные реакции обмена (сокращённые ионные уравнения реакций)
Ионное произведение воды.
Водородный показатель растворов pH
Гидролиз солей

Лекция 4. Основы электрохимии

Степень окисления атомов элементов в соединениях.
Реакции, протекающие с изменением степени окисления (окислительно-восстановительные).
Окисление, восстановление, окислитель, восстановитель.
Классификация окислительно-восстановительных реакций.
Метод электронного баланса.
Уравнение Нернста.
Стандартные потенциалы электродных реакций.
Направленность окислительно-восстановительных реакций в растворах.
Электрохимический ряд напряжений металлов.
Защита металлов от коррозии.
Гальванические элементы.
Общие понятия об электролизе.
Определение напряжения электролитического разложения вещества по энергии Гиббса.
Особенности протекания электролиза в расплавленных средах и растворах.
Последовательность электродных процессов.
Электролиз в металлургии. Получение гальванопокрытий.

Литература

- 1) Курс общей химии под ред. Н.В. Коровина. М.: Высшая школа, 1983.
- 2) Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1980.
- 3) Коровин Н.В., Мигулин Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. М.: Высшая школа, 1990.
- 4) Левин Г. Е., Райцман Г.А. Практикум по общей химии. М.: Высшая школа, 1975.
- 5) Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2003.

Лекция 1. Предмет химии. Строение атома. Химическая связь

Возникновение и история развития химии
 Основные понятия и законы химии
 Атомная и молекулярная массы. Моль. Эквивалент. Валентность
 Основные классы и номенклатура неорганических веществ
 Классические и квантово-механические представления об устройстве атома
 Современная формулировка закона
 Порядковый номер элемента. Изотопы
 Структура периодической системы. Периоды. Группы
 Классические и квантово-механические представления о химической связи
 Типы химической связи

1.1 Возникновение и история развития химии

Современная химия представляет собой систему научных дисциплин: общей, неорганической, аналитической, органической физической, коллоидной химии, ... Основой химической науки являются атомно-молекулярное учение, закон сохранения материи, периодический закон, теория химической связи и учение о химическом процессе. Химические процессы могут рассматриваться в состоянии равновесия методами термодинамики, так и в неравновесном состоянии методами кинетики.

Как всякая наука, химия изучает некоторую часть явлений окружающего мира. Химия играет значительную роль в научно-техническом прогрессе. Нет ни одной отрасли не связанной в той или иной мере с применением химии. Это и технологии, связанные непосредственно с химическими превращениями и очистка промывных сточных вод, утилизация отходов производства. Лишь подвергая химической переработке исходное природное сырье, можно получить необходимые материалы для различных отраслей промышленности. Особое место среди применяемых материалов занимают твердые материалы и в связи с этим одно из важнейших мест занимает химия твердого тела.

1.2 Основные понятия и законы химии

Химия – наука о свойствах вещества и его превращениях, она включает в себя законы и принципы, описывающие эти превращения, а так же представления и теории, позволяющие дать им объяснение.

Химия изучает главным образом вещество, организованное в атомы, молекулы, ионы и радикалы. Такие вещества принято подразделять на простые и сложные (хим. соединения). *Простые вещества* образованы атомами одного хим. элемента и потому являются формой его существования в свободном состоянии, напр. Сера, железо, озон, алмаз. *Сложные вещества* образованы разными элементами и могут иметь состав постоянный (стехиометрические соединения или *дальтони́ды*) или меняющийся в некоторых пределах (нестехиометрические соединения или *бертоллиды*).

1.2.1 Определения

Молекула - наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

Атом - наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

Различным элементам соответствуют различные атомы, обозначаемые символом данного элемента (Ag, Fe, Mg).

Химический элемент - это вид атомов, характеризующийся определенными зарядами ядер и строением электронных оболочек.

В настоящее время известно 118 элементов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем. Атомы существуют в свободном состоянии, в соединениях с атомами того же или других элементов, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется его строением. Атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг него, образуя электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

Ионы (от греч. *ion* – идущий), одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрический заряд.

Положительные ионы называют *катионами* (от греч. *kation*, буквально – идущий вниз), отрицательные – *анионами* (от греч. *anion*, буквально идущий вверх). В свободном состоянии существуют в газовой фазе (в плазме).

Валентность (от лат. *valentia* – сила), способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи.

Количественной мерой валентности атома элемента Э служит число атомов водорода или кислорода (эти элементы принято считать соответственно одно- и двухвалентными), которые Э присоединяет, образуя гидрид ЭН_x или оксид Э_nО_m. Валентность элемента может быть определена и по другим атомам с известной валентностью.

В рамках электронной теории химической связи валентность атома определяется числом его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов.

Реакции химические (от лат. *re-* – приставка, означающая обратное действие, и *actio* – действие), превращения одних веществ (исходных соединений) в другие (продукты реакции) при неизменяемости ядер атомов.

Исходные вещества иногда называют реагентами, однако чаще (особенно в органической химии) термин "реагент" используют по отношению к одному, наиболее активному исходному соединению, определяющему направление химической реакции.

Атомное ядро – центральная часть атома, состоящая из Z протонов и N нейтронов, в которой сосредоточена основная масса атомов.

Заряд ядра – положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе.

Сумма протонов и нейтронов атомного ядра называется *массовым числом* $A = Z + N$.

Изотопы – химические элементы с одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре.

Массовое

число $\rightarrow A_{\text{Э}}$ $^{63}_{29}\text{Cu}$ и $^{65}_{29}\text{Cu}$; $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$
Заряд $\rightarrow Z$
ядра

Химическая формула – это условная запись состава вещества с помощью химических знаков (предложены в 1814 г. Й. Берцелиусом) и индексов (индекс – цифра, стоящая справа внизу от символа. Обозначает число атомов в молекуле).

Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком отношении соединены между собой в молекуле.

Простые вещества – молекулы, состоят из атомов одного и того же элемента.

Сложные вещества – молекулы, состоят из атомов различных химических элементов.

Аллотропия – явление образования химическим элементом нескольких простых веществ, различающихся по строению и свойствам.

Международная единица атомных масс равна $1/12$ массы изотопа ^{12}C – основного изотопа природного углерода.

$$1 \text{ а.е.м} = 1/12 \cdot m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Относительная атомная масса (A_r) - безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента (с учетом процентного содержания изотопов в природе) к $^{1/12}$ массы атома ^{12}C .

Средняя абсолютная масса атома (m) равна относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.

$$A_{r(\text{Mg})} = 24,312$$

$$m_{(\text{Mg})} = 24,312 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,037 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

Относительная молекулярная масса (M_r) - безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $^{1/12}$ массы атома углерода ^{12}C .

$$M_r = m_r / (^{1/12} m_a(^{12}\text{C}))$$

m_r - масса молекулы данного вещества;
 $m_a(^{12}\text{C})$ - масса атома углерода ^{12}C .

$M_r = \sum A_r(\text{э})$. Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех элементов с учетом индексов.

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м.

Число атомов и молекул в обычных образцах веществ очень велико, поэтому при характеристике количества вещества используют специальную единицу измерения - моль.

Количество вещества, моль. Означает определенное число структурных элементов (молекул, атомов, ионов).

Обозначается ν , измеряется в моль. Моль - количество вещества, содержащее столько же частиц, сколько содержится атомов в 12 г углерода.

Число Авогадро ди Кваренья (N_A). Количество частиц в 1 моль любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23}$. (Постоянная Авогадро имеет размерность - моль $^{-1}$).

Молярная масса показывает массу 1 моля вещества (обозначается M).

$$M = m / \nu$$

Молярная масса вещества равна отношению массы вещества к соответствующему количеству вещества и численно равна его относительной молекулярной массе, однако первая величина имеет размерность г/моль, а вторая - безразмерная.

$$M = N_A \cdot m_{(1 \text{ молекула})} = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) \cdot M_r = M_r$$

Это означает, что если масса некоторой молекулы равна, например, 80 а.е.м. (SO_3), то масса одного моля молекул равна 80 г. Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей (при замене, в случае необходимости, а.е.м. на г).

Например, уравнение реакции: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$, означает, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора или, что одно и то же, два моля натрия реагируют с одним молем хлора.

1.2.2 Основные законы

Закон сохранения массы веществ (М.В.Ломоносов, 1748 г.; А.Лавуазье, 1789 г.)

Масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

Атомно-молекулярное учение этот закон объясняет следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка (т.е. химическое превращение- это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получаются молекулы продуктов реакции). Поскольку число атомов до и после реакции остается неизменным, то их общая масса также изменяться не должна. Под массой понимали величину, характеризующую количество материи. Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Он является основой количественного химического анализа.

Закон постоянства состава Впервые сформулировал Ж.Пруст (1808 г)

Все индивидуальные химические вещества имеют постоянный качественный и количественный состав и определенное химическое строение, независимо от способа получения.

Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях.

Закон Авогадро ди Кваренья (1811 г.)

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление и т.д.) содержится одинаковое число молекул. (Закон справедлив только для газообразных веществ.)

Следствия.

1. Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы.
2. При нормальных условиях ($0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$, $1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л.

1.3 Основные классы неорганических соединений

По своим химическим свойствам элементы подразделяются на металлы, полуметаллы (В, Si, Ge, As, Se), неметаллы. Полуметаллы являются пограничными элементами, проявляющими свойства как металла, так и неметалла. Полуметаллы в большинстве случаев имеют металлическую и неметаллическую аллотропные модификации.

Существование химического элемента в виде нескольких простых веществ называется аллотропией, а вещества, образованные одним и тем же элементом, – аллотропическими видоизменениями этого элемента:

С – алмаз, графит;

О – кислород (O_2), озон (O_3);

S – аморфная, моноклинная, ромбовидная;

P – белый, красный, чёрный, фиолетовый.

Химический элемент существует в следующих формах:

- Одиночные атомы (обычно при высоких температурах);
- Простые вещества (состоят из атомов одного и того же элемента);
- Сложные вещества (состоят из атомов разных элементов).

Химические элементы являются «кирпичиками», из которых построены вещества. Все вещества (цинк, азот, серная кислота, бензол, воздух, кремний, природная вода) делятся на чистые и смеси. Чистые вещества состоят из одинаковых молекул (цинк, азот, серная кислота, бензол). Смеси веществ состоят из разных молекул (воздух, природная вода). Чистые вещества делятся на простые вещества (цинк, азот, кремний) и сложные вещества или химические соединения (серная кислота, бензол).

Химические вещества принято делить на две группы: немногочисленную группу простых веществ (их, с учетом аллотропных модификаций, насчитывается около 400) и очень многочисленную группу сложных веществ.

Простые вещества делятся на металлы (цинк), полуметаллы (кремний), неметаллы (азот).

Химические соединения делятся на органические или соединения углерода и неорганические. К неорганическим относятся соединения остальных (кроме углерода) элементов периодической системы.

Сложные вещества обычно делят на четыре важнейших класса: оксиды, основания (гидроксиды), кислоты, соли.

Рассмотрим далее более подробно отдельные классы неорганических соединений.

1.3.1 Оксиды

Оксидами называют соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород. Многие элементы проявляют переменную валентность и дают оксиды различного состава, что учитывается по международной номенклатуре указанием степени окисления элемента римскими цифрами, например: CrO – оксид хрома (II), Cr₂O₃ – оксид хрома (III), CrO₃ — оксид хрома (VI).

Оксиды делят на две группы: *солеобразующие* и *несолеобразующие*. Свойства несолеобразующих оксидов в мы не будем рассматривать; наиболее важные из них (CO, NO, H₂O₂, Na₂O₂) описаны в разделах, посвященных химии соответствующих элементов.

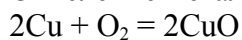
Солеобразующие оксиды принято делить на три группы: *основные*, *амфотерные*, *кислотные*.

1.1) Основные оксиды

К основным относятся оксиды типичных металлов, им соответствуют гидроксиды, обладающие свойствами оснований.

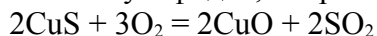
Получение основных оксидов.

Окисление металлов, например:

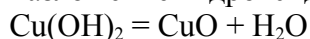


Этот метод неприменим для щелочных металлов, которые при окислении дают пероксиды.

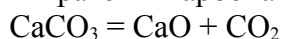
Обжиг сульфидов, например:



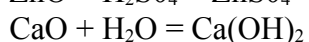
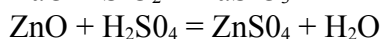
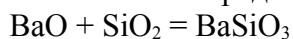
Разложение гидроксидов тяжелых металлов:



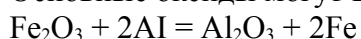
Разложение солей кислородсодержащих кислот. Этот способ особенно легко осуществляется для нитратов и карбонатов:



Свойства основных оксидов. Основные оксиды при нагревании могут вступать в реакции с кислотными и амфотерными оксидами, с кислотами. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов непосредственно реагируют с водой:

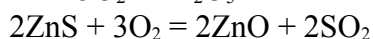
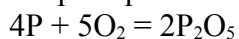


Основные оксиды могут вступать в окислительно-восстановительные реакции (ОВР), например:



1.2) Кислотные оксиды.

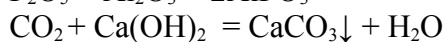
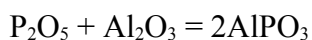
Кислотные оксиды — оксиды неметаллов или переходных металлов в высоких степенях окисления, которые могут быть получены методами, аналогичными методам получения основных оксидов, например:



Свойства кислотных оксидов. Большинство кислотных оксидов взаимодействует с водой с образованием кислот, например:

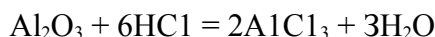


Наиболее типичными для кислотных оксидов являются их реакции с основными и амфотерными оксидами, со щелочами:



1.3) Амфотерные оксиды.

Амфотерные оксиды способны к реакциям, в которые вступают как основные, так и кислотные оксиды, например:



К числу амфотерных оксидов относятся оксид алюминия Al_2O_3 , оксид хрома (III) Cr_2O_3 , оксид бериллия BeO , оксид цинка ZnO , оксид железа (III) Fe_2O_3 . Идеально амфотерным оксидом является вода H_2O , что ярко проявляется при гидролизе солей.

1.3.2 Основания (гидроксиды металлов)

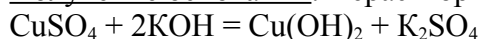
Основаниями называются вещества (частицы), связывающие протоны (Бренстед). К основаниям относятся аммиак, амины (анилин), гидроксиды металлов.



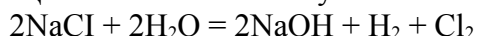
Частным случаем оснований являются *гидроксиды*. Химические соединения, содержащие атом металла, связанный с гидроксильными группами (ОН), называются гидроксидами металлов $[\text{Me}(\text{OH})_n]$. С точки зрения теории электролитической диссоциации гидроксиды представляют собой электролиты, образующие в водных растворах в качестве анионов только гидроксид-ионы (OH^-). Кислотность *гидроксидов* определяется числом *гидроксильных групп*, способных замещаться на кислотные остатки с образованием солей. По современной номенклатуре их принято называть *гидроксидами* элементов с указанием степени окисления: KOH — гидроксид калия, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — гидроксид стронция, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — гидроксид хрома (II).

Гидроксиды металлов делят на две группы: растворимые в воде — *щёлочи* (образованные щелочными и щелочноземельными металлами) и нерастворимые в воде.

Получение оснований. Нерастворимые основания обычно получают реакцией обмена:



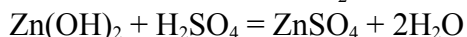
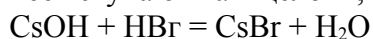
Щелочи в технике получают электролизом водных растворов хлоридов:



В лаборатории щелочи получают взаимодействием соответствующих металлов или их оксидов с водой.

Химические свойства гидроксидов металлов.

Все нерастворимые в воде гидроксиды при нагревании разлагаются с образованием оксидов. Самой типичной реакцией гидроксидов является реакция нейтрализации с кислотами. В нее вступают как щелочи, так и нерастворимые основания:



1.3.3 Кислоты

Кислоты - сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка. (С точки зрения теории электролитической диссоциации: кислоты - электролиты, которые при диссоциации в качестве катионов образуют только H^+).

Классификация

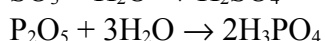
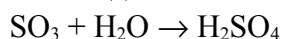
По составу: бескислородные и кислородсодержащие.

По числу атомов водорода, способных замещаться на металл: одно-, двух-, трёхосновные...

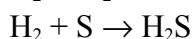
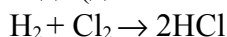
	Бескислородные:	Кислородсодержащие:
одноосновная	HCl, HBr, HI, HF	HNO_3 ,
двухосновная	H_2S	H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2SiO_3
трёхосновная		

Получение

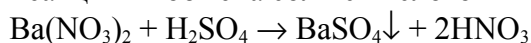
Взаимодействие кислотного оксида с водой (для кислородсодержащих кислот):



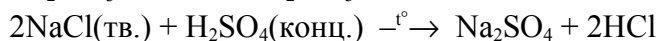
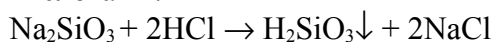
Взаимодействие водорода с неметаллом и последующим растворением полученного продукта в воде (для бескислородных кислот):



Реакциями обмена соли с кислотой



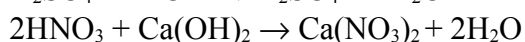
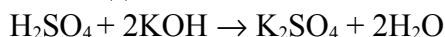
в том числе, вытеснение слабых, летучих или малорастворимых кислот из солей более сильными кислотами:



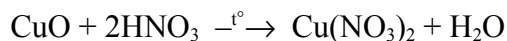
Химические свойства

Действие на индикаторы: лакмус – красный; метилоранж - розовый

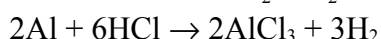
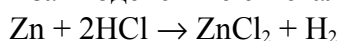
Взаимодействие с основаниями (реакция нейтрализации):



Взаимодействие с основными оксидами:

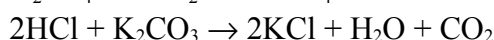
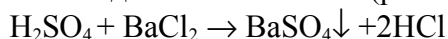


Взаимодействие с металлами:



(металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, кислоты-неокислители).

Взаимодействие с солями (реакции обмена), при которых выделяется газ или образуется осадок:



1.3.4 Соли

Соли - сложные вещества, которые состоят из атомов металла и кислотных остатков. Это наиболее многочисленный класс неорганических соединений.

Классификация

СОЛИ

Средние

Кислые

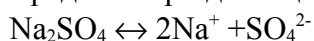
Основные

Двойные

Смешанные

Комплексные

Средние. При диссоциации дают только катионы металла (или NH_4^+)

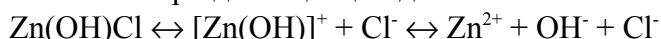


Кислые. При диссоциации дают катионы металла (NH_4^+), ионы водорода и анионы кислотного остатка.



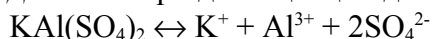
Продукты неполного замещения атомов водорода многоосновной кислоты на атомы металла.

Основные. При диссоциации дают катионы металла, анионы гидроксидов и кислотного остатка.

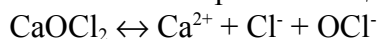


Продукты неполного замещения групп OH соответствующего основания на кислотные остатки.

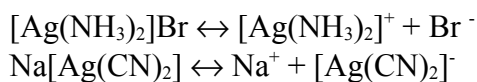
Двойные. При диссоциации дают два катиона и один анион.



Смешанные. Образованы одним катионом и двумя анионами:



Комплексные. Содержат сложные катионы или анионы.



Средние соли

Получение

Большинство способов получения солей основано на взаимодействии веществ с противоположными свойствами:

металла с неметаллом: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$

металла с кислотой: $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$

металла с раствором соли менее активного металла $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$

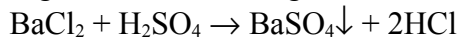
основного оксида с кислотным оксидом: $\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$

основного оксида с кислотой $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{-t^\circ} \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

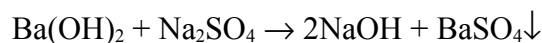
основания с кислотным оксидом $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

основания с кислотой: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

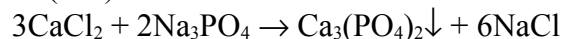
соли с кислотой:



раствора основания с раствором соли:

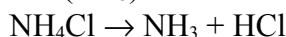
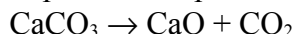


растворов двух солей

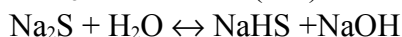
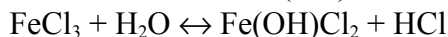
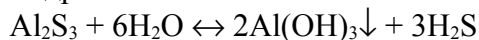


Химические свойства

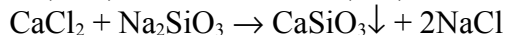
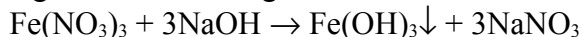
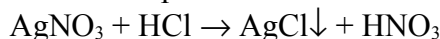
Термическое разложение.



Гидролиз.



Обменные реакции с кислотами, основаниями и другими солями.



Окислительно-восстановительные реакции, обусловленные свойствами катиона или аниона.



Кислые соли

Получение

Взаимодействие кислоты с недостатком основания. $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Взаимодействие основания с избытком кислотного оксида $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

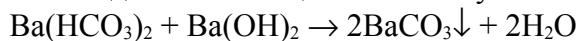
Взаимодействие средней соли с кислотой $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Химические свойства

Термическое разложение с образованием средней соли



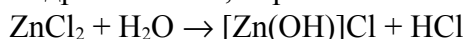
Взаимодействие со щёлочью. Получение средней соли.



Основные соли

Получение

Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой



Добавление (по каплям) небольших количеств щелочей к растворам средних солей металлов

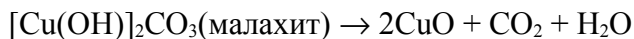


Взаимодействие солей слабых кислот со средними солями



Химические свойства.

Термическое разложение.

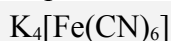


Взаимодействие с кислотой: образование средней соли.



Комплексные соли.

Строение.



K_4 – Внешняя сфера

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – Внутренняя сфера

Fe – Комплексообразователь (центральный атом)

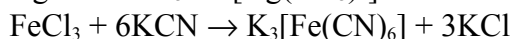
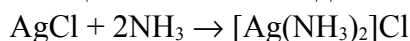
6 – Координационное число

(CN) – Лиганд

Центральными атомами обычно служат ионы металлов больших периодов (Co, Ni, Pt, Hg, Ag, Cu); типичными *лигандами* являются OH^- , CN^- , NH_3 , CO, H_2O ; они связаны с центральным атомом донорно-акцепторной связью.

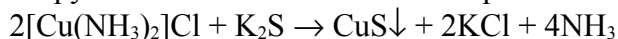
Получение.

Реакции солей с лигандами:

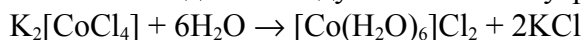


Химические свойства.

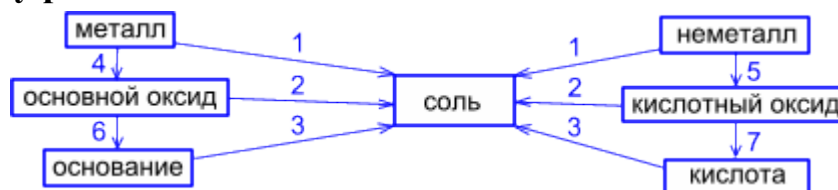
Разрушение комплексов за счёт образования малорастворимых соединений:



Обмен лигандами между внешней и внутренней сферами.

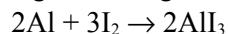
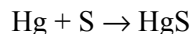


1.4 Связь между различными классами соединений

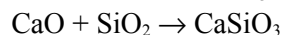
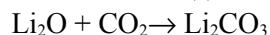


Примеры

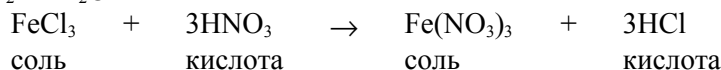
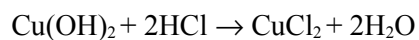
металл + неметалл → соль



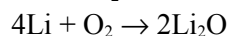
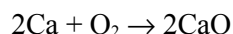
основной оксид + кислотный оксид → соль



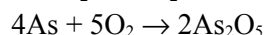
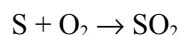
основание + кислота → соль



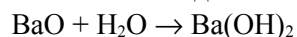
металл → основной оксид



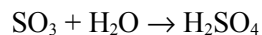
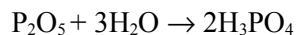
неметалл → кислотный оксид



основной оксид $\rightarrow$ основание



кислотный оксид $\rightarrow$ кислота



1.5 Строение атома

Для понимания свойств вещества, исходя из его атомно-молекулярного строения, необходимо знать законы, определяющие поведение отдельных атомов и молекул. Атомы и молекулы представляют собой различные сочетания тяжелых ядер с положительным зарядом и легких электронов с отрицательным зарядом. Законы, определяющие свойства атомов, как свойства электронно-ядерной материи являются предметом исследования теории, которую называют квантовой механикой.

До создания теории, называемой квантовой механикой, имели место более упрощенные теории, которые усложнялись по мере накопления экспериментального материала.

1.5.1 Модели Томсона и Резерфорда

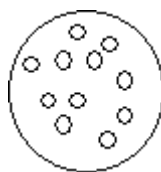


Рис. Модель “сливового пудинга” (Томсон, 1904 г.)

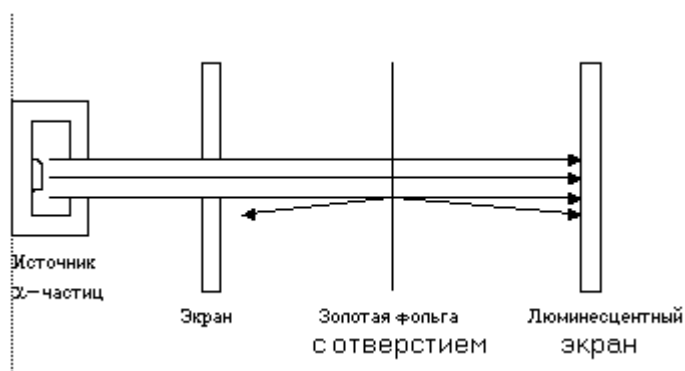


Рис. Эксперимент Гейгера и Марсдена. Большинство частиц проходят сквозь фольгу без отклонений, но отдельные частицы рикошетируют обратно, по направлению к атому. Это наблюдение заставило Резерфорда выдвинуть новую модель атома.

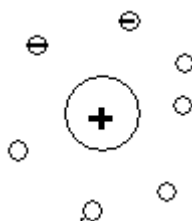


Рис. Модель Резерфорда, согласно которой положительно заряженное ядро окружено облаком электронов, 1911 г.

Таким образом, модель Резерфорда включает следующие положения:

1. Атомы химических элементов имеют сложное внутреннее строение.
2. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.
3. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточена в ядре атома (масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.).
4. Вокруг ядра по замкнутым орбитам движутся электроны. Их число равно заряду ядра.

Поэтому атом в целом - электронейтрален.

Ядро атома состоит из протонов и нейтронов (общее название - нуклоны). Число протонов в ядре атома элемента строго определено - равно порядковому номеру элемента в периодической системе - Z . Число нейтронов в ядре атомов одного и того же элемента может быть различным - $A - Z$ (где A - относительная атомная масса элемента; Z - порядковый номер).

Заряд ядра атома определяется числом протонов. **Масса ядра** определяется суммой протонов и нейтронов.

1.5.2 Модель атома Бора

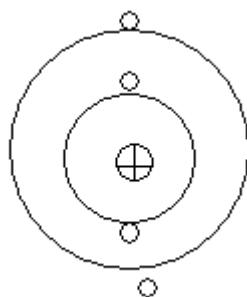


Рис. Планетарная модель Н.Бора

Планетарная модель Бора не согласовывалась с классическими законами электродинамики, применимым к макрообъектам, по которым электрон неизбежно терял бы энергию и упал бы на ядро. Это противоречие Н. Бор решил следующим образом: предположив, что макро объекты существуют по своим - им присущим законам, выдвинув два постулата:

1. Электроны способны находиться в атоме только на некоторых разрешенных - стационарных орбитах. По этим орбитам электроны движутся, не испуская и не поглощая энергии.
2. Излучение или поглощение порции энергии происходит при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

1.6 Квантово-механические представления о строении атома

Первым этапом становления квантовой механики можно считать открытие М.Планком формулы для плотности теплового излучения (1900 г.) и ее истолкование Эйнштейном на основе понятия о фотоне (1905 г.), а так же постулаты Бора о состоянии стационарных атомных систем. Осмысление теории Бора привело к созданию двух вариантов квантовой механики –матричной механики Гейзенберга (1925 г.) и волновой механики Шредингера (1926 г.). Формулировка Гейзенберга наиболее подходит к выявлению логической структуры квантовой механики. Напротив, волновая механика Шредингера удобна для решения прикладных задач.

Развитие вычислительной техники позволило прогнозировать характеристики атомных систем, не проводя экспериментов.

Состояние каждого электрона в атоме описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного (n), орбитального (l), магнитного (m) и спинового (s). Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое - вокруг собственной оси.

Главное квантовое число (n). Определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Принимает целые значения ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним.

Орбитальное квантовое число (l) характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от 0 до $(n - 1)$. Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями n называется энергетическим уровнем, с одинаковыми n и l - подуровнем.

Магнитное квантовое число (m) характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Это означает, что для каждой формы орбитали существует $(2l + 1)$ энергетически равноценных ориентации в пространстве.

Спиновое квантовое число (s) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения $+1/2$ и $-1/2$ соответствующие противоположным направлениям вращения.

1.7 Порядок заполнения электронами энергетических уровней

Запись распределения электронов в атомах по электронным уровням и подуровням называется электронной конфигурацией элемента, которая может быть записана как в основном, так и возбужденном состоянии атома.

Для определения конкретной электронной конфигурации элемента в основном состоянии существуют следующие три правила:

Правило 1. Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского). Электроны в основном состоянии заполняют орбитали в последовательности повышения орбитальных энергетических уровней. Низшие, по энергии, орбитали всегда заполняются первыми.

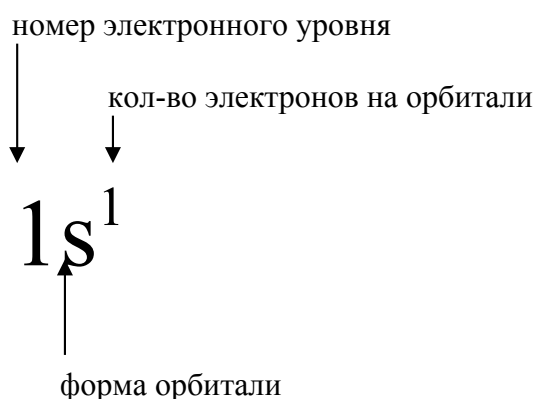
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s.$$

Правило 2. Принцип запрета Паули. На любой орбитали может находиться не более двух электронов, причем с противоположно направленными спинами (спин - особое свойство электрона, не имеющее аналогов в макром мире, которое упрощенно можно представить, как вращение электрона вокруг собственной оси).

Правило 3. Правило Хунда. Электроны заполняют вырожденные (с одинаковой энергией) орбитали одиночными электронами с одинаково направленными спинами, лишь после этого идет заполнение вырожденных орбиталей вторым электроном, согласно правилу 2.

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется электронной конфигурацией этого атома.

Например, электронная конфигурация элемента водорода в основном состоянии записывается как



1.8 Периодический закон Менделеева

Свойства химических элементов (т.е. свойства и форма образуемых ими соединений) находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Исключений из закона в его современной формулировке нет. Была вскрыта причина периодичности: свойства химических элементов изменяются с возрастанием порядкового номера (заряда ядер) периодически потому, что **периодически изменяется число электронов в наружном слое атома**. Повторяемость сходных электронных структур приводит к повторяемости свойств элементов.

Периодическая система элементов – графическое (табличное) выражение периодического закона.

Предложено более 500 вариантов периодических систем. Наибольшее распространение получили короткая, длинная и лестничная форма таблиц. В настоящее время предпочтение отдаётся короткой таблице. В периодической системе любой формы для каждого элемента указывается его символ, порядковый номер (заряд ядра), название элемента, относительная атомная масса. Периодическая система является фундаментом неорганической химии.

Периодические изменения свойств химических элементов обусловлены правильным повторением электронной конфигурации внешнего энергетического уровня (валентных электронов) их атомов с увеличением заряда ядра. Графическим изображением периодического закона является *периодическая таблица*. Она содержит 7 периодов и 8 групп.

Период - горизонтальные ряды элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов.

Ряды элементов, расположенные в порядке возрастания их порядковых номеров, начинающиеся щелочными металлами и заканчивающиеся инертными газами, называются *периодами*. Периоды слева пронумерованы арабскими цифрами. Всего 7 периодов (1,2,3 – малые, 4,5,6 – большие, 7 – незаконченный). *Номер периода равен максимальному значению главного квантового числа* и обозначает число энергетических уровней в атоме элемента.

Каждый период содержит определённое число элементов. Периоды могут состоять из 2 (первый), 8 (второй и третий), 18 (четвертый и пятый) или 32 (шестой) элементов, в зависимости от количества электронов на внешнем энергетическом уровне. Последний, седьмой период незавершен. В периоде возрастает высшая валентность элементов в оксидах и убывает валентность элементов в водородных соединениях (у неметаллов). Все периоды (кроме первого) начинаются щелочным металлом (s-элементом), а заканчиваются благородным газом ($ns^2 np^6$). Свойства элементов в периоде изменяются от основных через амфотерные к кислотным,

Группы - вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы.

Номер группы равен *максимальному числу электронов на внешнем слое*. Номер группы элементов обозначают римскими цифрами и показывает *высшую валентность элементов этой группы в соединениях с кислородом*. Всего 8 групп. Различают главные и побочные подгруппы.

Внизу под каждой группой подписаны *общая формула высших оксидов* элементов (относится ко всем элементам данной группы) и *общая формула летучих водородных соединений* (сдвинута влево, так как водородные соединения образуют только неметаллы).

Главные подгруппы (А) состоят из элементов малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены на внешних ns- и np- подуровнях.

Побочные подгруппы (Б) состоят из элементов только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем ns- подуровне и внутреннем $(n - 1) d$ - подуровне (или $(n - 2) f$ - подуровне).

В побочных подгруппах свойства элементов изменяются слабо, так как их составляют только металлы. Элементы главных подгрупп имеют *подобное электронное строение* и, вследствие этого, схожие физические и химические свойства (IA, VIIA).

В зависимости от того, какой подуровень (s-, p-, d- или f-) заполняется валентными электронами, элементы периодической системы подразделяются на: s- элементы (элементы главной подгруппы I и II групп), p- элементы (элементы главных подгрупп III - VII групп), d-элементы (элементы побочных подгрупп), f- элементы (лантаноиды, актиноиды).

1.9 Химическая связь

Центральный объект изучения в химии – это выделенные совокупности атомов, называемые молекулами. Понятие химической связи, как причины образования молекул сформировалось еще до создания квантовой химии, когда при изображении структурных формул взаимодействия между атомами стали изображать валентными штрихами. Многообразие молекул привело и к многообразию типов химической связи, характерных для определенных классов молекул: появились такие термины, как связь ионная, ковалентная, донорно-акцепторная и др..

В квантовой химии молекула рассматривается как система, состоящая из ядер и электронов и понятие химической связи имеет в ней иной смысл, чем валентный штрих в теории химического строения. Сила действующая на отдельное ядро в молекуле представляет собой суммарный результат проявления классических сил кулоновского отталкивания со стороны других ядер и сил притяжения со стороны непрерывно распределенного в пространстве вокруг ядер электронного облака.

Точный расчет сил внутримолекулярного взаимодействия является сложной задачей, поэтому рассмотрим качественную теорию молекулярных орбиталей. Она позволяет объяснить как структуру, так и наблюдаемые свойства всех типов молекул. Существует два приближения:

- 1) метод валентных связей;
- 2) молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей (МОЛКАО).

1.9.1 Классические представления о химической связи

Особенности электронной структуры атомов различных элементов находят отражение в таких энергетических характеристиках атомов, как энергия ионизации $E_{\text{и}}$ и сродство к электрону $E_{\text{е}}$. Их значения отнесенные к атому принято измерять в килоджоулях на моль (кДж/моль).

Энергия ионизации - минимальная энергия необходимая для полного удаления электрона из нейтрального несвязанного (газообразного) атома: находящегося в основном состоянии.

Наибольшими значениями энергии ионизации обладают атомы благородных газов, имеющие полностью заселенный электронами энергетический уровень. Наименьшее значение энергий ионизации имеют атомы щелочных металлов, у которых имеется один электрон, надежно экранированный от сильного воздействия ядра предыдущей заполненной электронной оболочкой.

Сродство к электрону - энергия, выделяемая или поглощаемая при присоединении электрона к нейтральному несвязанному атому, находящемуся в газообразном состоянии, с образованием отрицательного заряженного иона.

Наибольшим сродством к электрону обладают галогены.

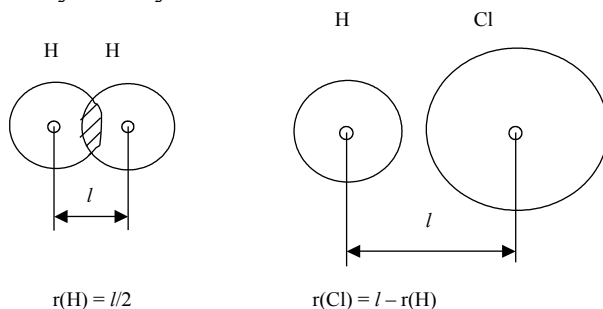
Существенной характеристикой химической связи является её полярность, которая зависит от величин электроотрицательностей связанных атомов.

Электроотрицательность - это способность атома удерживать свои валентные р- и s-электроны.

Эту способность можно оценить по значению первого потенциала ионизации. По мере его увеличения растет энергия, которую надо приложить для отрыва электрона от атома. С другой стороны, по мере уменьшения ковалентного радиуса атома растет электростатический потенциал, действующий со стороны ядра на электрон. В соответствии с этим существуют два основных подхода к определению электроотрицательности: энергетический (по энергиям ионизации) и геометрический (по ковалентным радиусам).

Экспериментально можно определить только межъядерные расстояния (длины связей). Для их определения используется рентгеноструктурный анализ или метод электронографии, основанный на дифракции электронов. Радиус полагают равным половине межъядерного расстояния. На основе анализа литературных источников можно выделить пять различных подходов к определению размера атома.

1. За радиус атома принимается такое расстояние от ядра, в котором сосредоточено 90% его электронной плотности (r_i).
2. Квантово-химические расчеты позволяют рассчитать расстояние от ядра, соответствующее максимуму электронной плотности на последней заполненной электронами орбитали. (r_0) - это орбитальный радиус.
3. Металлический радиус равен половине межъядерного расстояния соседних атомов в кристаллической решетке металла.
4. Ковалентный атомный радиус определяется как половина межъядерного расстояния между двумя одинаковыми атомами, связанными ковалентной связью.

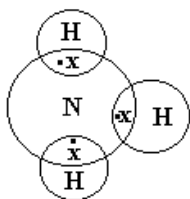


5. $r(\text{H}) = 0,060/2 = 0,030 \text{ нм}$ $r(\text{Cl}) = 0,129 - 0,030 = 0,099 \text{ нм}$
6. *Ионный радиус.* Если кристалл состоит из ионов (NaCl , CaCl_2) то расстояние между ядрами можно рассматривать как сумму ионных радиусов. Величины этих радиусов в различных источниках очень сильно различаются между собой.

1.9.2 Квантово-механические представления о химической связи

1 Метод ВС

1. Химическая связь образуется парой электронов с противоположными спинами, которые локализованы между двумя атомами. При этом обобщенные электроны принадлежат в равной степени обоим атомам.
2. Число связей, образованных данным атомом равно числу неспаренных частиц (электронов) в основном и неспаренном состоянии (валентность).
3. Электронные пары, не участвующие в образовании связей, называются *неподелёнными электронными парами*. Примеры (H_2 , N_2 , H_2O , CH_4):



Подход Гайтлера-Лондона получил дальнейшее развитие и с его помощью стали рассматривать строение более сложных молекул. При этом выяснилось, что вычисления резко усложняются. Дело в том, что поскольку образование связей приписывается действию пар электронов, то в случае многоэлектронных атомов, когда в молекуле много электронных пар возникает большое число структурных комбинаций, которые надо включать в расчет. Однако, как показал Поллинг, в ряде практически интересных случаев молекулу можно попытаться описать простой структурой, если ввести концепцию гибридизации атомных орбиталей.

Гибридизация— это смешение различных АО данного атома в процессе его химического взаимодействия с другим атомом, что приводит к образованию гибридных орбиталей, локализованных между двумя атомами.

Математически гибридная орбиталь описывается линейной комбинацией атомных орбиталей. Согласно этому представлению химические связи осуществляют электроны не «чистых», а смешанных (гибридных) орбиталей. Они являются результатом смешения атомных орбиталей.

С энергетической точки зрения, ответ на то, возможен или нет процесс гибридизации зависит от того, может или нет перекрыться энергия промотирования электрона на более высокий энергетический уровень энергией образования сильных связей.

2 Метод МО

Обобщением представлений о химической связи является метод молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали конкретной молекулы можно получить в виде сумм и разностей АО входящих в нее атомов. Помимо развития наглядных представлений о распределении электронов в молекуле, метод может использоваться для приближенного решения уравнения Шредингера.

Согласно метода молекулярных орбиталей молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, где каждый электрон движется в поле остальных электронов и ядер. Молекула рассматривается как единое целое и имеет «орбитальное» строение, при этом все электроны данной молекулы (как и в атоме) распределяются по соответствующим орбиталиям.

Указанный метод называют **МО ЛКАО** – Молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей.

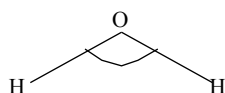
1.9.3 Типы химической связи

В образовании химической связи между атомами главную роль играют электроны, расположенные на внешней оболочке и связанные с ядром наименее прочно, так называемые *валентные электроны*.

Под валентностью элемента в классической теории понимали меру его способности к образованию химической связи. Первоначально под валентностью понимали число атомов водорода, с которыми соединяется один атом данного элемента.

Ионная и ковалентная связи представляют собой два предельных случая обобществления электронов. В одном случае происходит строго равномерное распределение электронных пар, в другом, вообще не приходится говорить об обобществлении. Характер связи в большинстве химических соединений оказывается промежуточным между этими двумя предельными случаями. Для описания степени равномерности обобществления электронов используется понятие *полярность связи*. Если обобществленные электроны равномерно распределяются между атомами, то они образуют неполярную связь. Если один из атомов притягивает обобществленные электроны сильнее чем другой, то образуется ковалентная полярная связь. В качестве грубой меры полярности связи в двухатомных молекулах может служить разность электроотрицательностей, образующих ее атомов. Более электроотрицательный атом перетягивает к себе электронную пару.

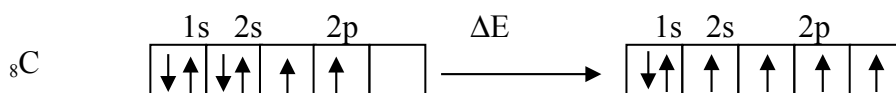
В случае многоатомных молекул рассматривается также валентный угол, определяемый как угол между воображаемыми, линиями, проходящими через ядра атомов.



Энергия связи – количество энергии, затрачиваемое на разрыв связи.

Все перечисленные характеристики молекул определяются экспериментально и зависят от распределения электронной плотности в молекуле.

Атомы некоторых элементов способны увеличить свою валентность путём разъединения пары электронов с перемещением одного электрона на свободную близкую по энергии орбиталь. Атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона, а в возбуждённом – четыре:



В таком состоянии атом углерода способен образовывать соединения, где он будет четырёхвалентен. Энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании дополнительных связей. Этим и объясняются истинные валентности других элементов.

Различают следующие виды химической связи: *ковалентная* (полярная и неполярная; обменная и донорно-акцепторная), *ионная*, *водородная* и *металлическая*.

1 Ковалентная связь

Осуществляется за счет электронной пары, принадлежащей обоим атомам. Различают обменный и донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.

Ковалентная связь может быть полярной или неполярной в зависимости от того, различные или одинаковые атомы взаимодействуют между собой.

2 Ионная связь

Ионная связь – предельный случай полярной ковалентной связи. Ионная связь – электростатическое притяжение между ионами, образованными путём почти полного смещения электронной пары к одному из атомов. Этот тип связи образуется, если разность электроотрицательностей атомов велика ($> 1,7$ по шкале Полинга).

Ионы – это заряженные частицы, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов.

Ионная связь не обладает направленностью (электрическое поле обладает сферической симметрией), не обладает насыщенностью (ограниченной валентностью). Число частиц, образующих ближайший слой вокруг иона, – его координационное число – зависит от соотношения размеров ионов и не зависит от специфики электронной структуры элементов. Так в хлориде цезия координация равна 8:8.

3 Металлическая связь

Валентные электроны металлов достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. Поэтому металл содержит ряд положительных ионов, расположенных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, свободно перемещающихся по всему кристаллу. Электроны в металле осуществляют связь между всеми атомами металла.

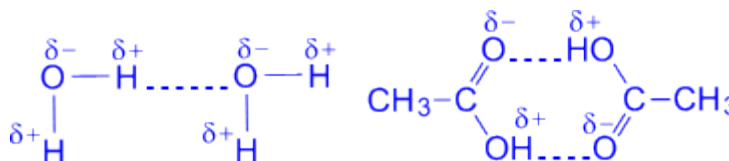
Металлическая связь – связь между плотно упакованными положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счёт притяжения валентных электронов (*электронный газ*).

Металлическая связь отличается от ковалентной по прочности: её энергия в 3-4 раза меньше энергии ковалентной связи. Энергии ковалентных и ионных связей обычно велики и составляют величины порядка 100 – 500 кДж/моль. Энергия связи – энергия, необходимая для разрыва химических связей во всех молекулах, составляющих один моль вещества.

4 Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь

Водородная связь – это связь между положительно заряженным атомом водорода и отрицательно заряженным атомом (F, Cl, N, O) другой молекулы.

Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер.



Водородная связь изображена точками

Лекция 2. Закономерности протекания химических реакций

Термодинамические параметры системы
(объем, температура, давление, концентрация вещества)
Меры выражения концентрации веществ и их взаимосвязь
Первый закон термодинамики.
Энтальпия. Методы определения энтальпии веществ
Теплоемкость вещества и химической системы
Закон Гесса. Теплота химической реакции
Роль термодинамики и кинетики в описании химических реакций
Термодинамическое описание системы
Меры выражения концентрации веществ и их взаимосвязь.
Формулировки законов термодинамики.
Применение законов термодинамики
Химическое равновесие
Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.
Скорость химической реакции
Классификация химических реакций.
Элементарные и сложные реакции.
Влияние механизма на вид кинетического уравнения реакции.
Катализаторы и каталитические системы.
Влияние различных факторов на скорость реакции.

2.1 Роль термодинамики и кинетики в описании химических реакций

Химическая термодинамика – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся.

Под превращениями мы будем подразумевать как химические реакции, так и изменения, происходящие при плавлении, испарении, растворении веществ и т.п. Конечным результатом любого процесса является состояние равновесия, когда все свойства системы перестают изменяться. Поэтому часто термодинамику называют учением о равновесии.

Химическая термодинамика является одним из трех разделов физической химии. В отличие от строения вещества и химической кинетики, термодинамику можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества, о скоростях и механизмах происходящих с ним превращений. Такое описание менее детально, но оно требует и значительно меньше исходных данных. Поэтому часто с помощью термодинамики удается описать сложные явления, анализ которых другими методами невозможен. Недостаток термодинамического описания заключается в том, что остается неясным вопрос о времени достижения равновесного состояния. Из-за кинетических ограничений равновесное состояние может быть не реализовано за тот реальный промежуток времени, в течение которого ведутся наблюдения за изучаемым объектом. Поэтому термодинамические прогнозы выполняются точно, если нет кинетических препятствий. Однако, если процесс термодинамически запрещен, то такой вывод является абсолютным, безусловным и окончательным. Законы термодинамики имеют характер постулатов. Они являются фундаментальными законами природы, логичными утверждениями, выражением опыта. Любое положение термодинамики может быть выведено из трех основных начал.

2.2 Термодинамическое описание системы

Основным методом в термодинамике является выделение интересующей нас совокупности тел, называемых *системой*, и противопоставление ее окружающим телам, образующим *внешнюю среду*. **Термодинамическая система** – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и (или) веществом. Любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому ее соответствие реальности зависит от тех

приближений, которые были выбраны в рамках используемой модели. Различают следующие системы:

1. изолированная система - система, которая не может обмениваться с окружением ни веществом ни энергией;
2. закрытая система - система, которая может обмениваться с окружением только энергией;
3. открытая система – система, которая может обмениваться с окружением и веществом и энергией

Если система состоит из отдельных частей, разграниченных поверхностями и обладающих различными свойствами, то она называется гетерогенной системой. Такую систему можно назвать многофазной. При отсутствии разграничивающих поверхностей между любыми частями системы она называется гомогенной системой. Если же во всех частях системы её свойства одинаковы, то такая гомогенная система называется однородной.

Часть гетерогенной системы, разграниченная от других частей поверхностью раздела и имеющая во всех своих точках одинаковые физические свойства и состав называется фазой.

Различают следующие состояния термодинамических систем:

1. равновесное, когда свойства системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии.
2. неравновесное (неустойчивое, лабильное) – состояние системы, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы.
3. стационарное, когда независимые переменные постоянны во времени, но в системе есть потоки;

Процесс в термодинамике – это последовательность состояний системы, ведущих от одного начального набора термодинамических переменных к другому – конечному.

Различают процессы:

- самопроизвольные, для осуществления которых не надо затрачивать энергию;
- несамопроизвольные - процессы, происходящие только при затрате энергии;
- обратимые, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;
- квазистатические, или равновесные, которые происходят под действием бесконечно малой разности сил;
- необратимые, или неравновесные, когда в результате процесса невозможно вернуть и систему и ее окружение к первоначальному состоянию.

Основное положение термодинамики: Любая изолированная термодинамическая система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Такой переход в термодинамике принято называть релаксацией. Основной постулат утверждает, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, но длительность такого процесса никак не определена.

2.3 Меры выражения концентрации веществ и их взаимосвязь

Таблица – Способы выражения состава раствора

Определение	Расчетная формула	Единицы измерения
Мольная доля x_j – отношение количества растворенного j -го вещества к общему количеству вещества в растворе (n_j – количество j -го вещества в молях)	$x_j = \frac{n_j}{\sum n_j}$	доли единицы
Моляльная концентрация $c_{j \text{ мол}}$ – количество j -го компонента (в молях) в 1 кг растворителя (m_j – масса j -го вещества, m_A – масса растворителя, M_j	$c_{j \text{ мол}} = \frac{1000 \cdot m_j}{M_j \cdot m_A}$	Моль/кг растворителя

– молекулярная масса j -го компонента)		
Молярная концентрация c_j – количество j -го компонента (моль) в 1 л раствора (V – объем раствора, л)	$c_j = \frac{n_j}{V}$	Моль/л
Массовая доля ω_j – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора (m_j – масса j -го вещества)	$\omega_j = \frac{m_j}{\sum m_j}$	доли единицы, проценты (%)
Массовая концентрация g_j – масса j -го компонента в одном литре раствора	$g_j = \frac{m_j}{V}$	г/л
Молярная концентрация эквивалентов (нормальная) c_{Nj} – количество эквивалентов j -го компонента (моль) в 1 л раствора ($n_{j\text{ экв}}$ – количество эквивалентов j -го вещества в молях)	$c_{Nj} = \frac{n_{j\text{ экв}}}{V}$	г-ЭКВ/л

2.4 Формулировки законов термодинамики

2.4.1 Первый закон термодинамики

Существует функция состояния термодинамической системы, называемая энергией. Эта функция имеет следующие свойства: при процессах, происходящих в закрытых системах, сумма тепла Q , поглощенного системой из окружающей среды, и работы W , произведенной над системой, равна возрастанию энергии U системы.

$$\Delta U = Q + W \text{ (интегральная форма)}$$

Первый закон термодинамики можно рассматривать как одну из формулировок закона сохранения энергии. Он даёт возможность вычислить изменения внутренней энергии системы ΔU с помощью измеряемых на опыте величин. Математическим выражением первого закона служит уравнение баланса энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Внутренняя энергия системы U – сумма энергии взаимодействия нуклонов в ядрах, ядер с окружающими их электронами, энергии связей атомов с другими атомами в молекулах системы, энергии межмолекулярного взаимодействия и кинетической энергии движения всех частиц системы.

Теплота является микроскопической формой передачи энергии от одной системы к другой за счет столкновения хаотически движущихся молекул и атомов. Теплопередача осуществляется за счет теплопроводности, излучения и конвекции. Направление передачи энергии определяется температурой: от более нагретых участков к менее нагретым. В ходе экзотермических реакций система нагревается, теплота выделяется ($Q < 0$). В ходе эндотермических реакций система охлаждается и поглощает энергию из окружающей среды ($Q > 0$).

Работа макроскопическая форма передачи энергии от упорядоченного поступательно движущегося потока большого числа частиц системы к частицам окружающей среды с созданием в ней аналогичного потока. Система совершает работу расширения ($W > 0$), окружающая среда совершает над системой работу сжатия ($W < 0$).

2.4.2 Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики и понятие энтропии были сформулированы в работах Клаузиуса (1850 г.). Абсолютная шкала температур (T) была введена Кельвином (1848 г.), который в 1851 г. сформулировал 2-ой закон независимо от Клаузиуса. Но основы для формулировки второго закона были заложены еще раньше в работах Карно (1824 г.).

Все химические реакции можно разделить на две большие группы: самопроизвольные, т.е. протекающие без подвода энергии от внешнего источника и несамопроизвольные, энергозависимые, для осуществления которых необходима постоянная энергетическая подпитка. Вопрос о направлении и условиях самопроизвольного протекания процесса решается в рамках второго начала термодинамики. В химии гораздо большее значение играет второй закон, который утверждает, что

Невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему

Существует функция состояния термодинамической системы, называемая энтропией.

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}.$$

Равенство даёт критерий о возможности протекания химической реакции. Самопроизвольно химическая реакция в закрытой системе может протекать только с ростом энтропии. Это утверждение носит общий характер и относится к любым необратимым процессам.

Исследование свойства энтропии даёт важное общее условие равновесия в изолированной системе – условие максимума энтропии. Максимум достигается, когда завершаются односторонние неравновесные процессы и система переходит в равновесное, наиболее вероятное состояние. Равновесие – конечный пункт движения химической системы (индивидуального вещества, смеси невзаимодействующих или химически превращающихся веществ). $\Delta S_{из. сист} = 0$

2.4.3 Третий закон термодинамики.

Теорема Нернста: Энтропия любой системы при абсолютном нуле температуры всегда может быть принята равной нулю.

2.5 Применение законов термодинамики. Термохимия.

2.5.1 Тепловой эффект

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты выделяемой или поглощаемой в результате осуществления химического процесса при постоянных давлении или объеме и равенстве температур исходных веществ и продуктов, а так же при отсутствии всех видов работ кроме работы расширения.

Стехиометрическое уравнение реакции, записанное с указанием агрегатных состояний веществ и теплового эффекта называется термохимическим.

При переходе от исходных веществ к продуктам при $P = \text{const}$, отсутствии других видов работ, кроме работы расширения, и сохранении в системе температуры $\Delta_r H_p = Q_p$

Теплота химической реакции складывается из изменений энергии связей атомов в молекулах (основная составляющая), изменения энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения кинетической энергии движения молекул. Так как U и H функции состояния, то для перехода из состояния 1 в состояние 2 можно записать:

$$p = \text{const} \quad Q_p = \Delta H_{12} = H_2 - H_1 = \sum_{\text{прод}} \beta_j H_j - \sum_{\text{исх}} \alpha_i H_i,$$

где α_i и β_j – стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов в уравнении реакции.

Существует договорённость выбирать для каждого элемента в качестве исходного состояния, энергия которого условно принимается за ноль, состояние простого вещества, наиболее распространённого и устойчивого при $T = 298 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$. Например, $H_{2(г)}$, $O_{2(г)}$, $C_{(г)}$, $Ar_{(г)}$ и т. д.

В таком случае для теплоты химической реакции при стандартных условиях ($p = 1 \text{ атм}$, $T = 298 \text{ K}$) можно записать:

$$\Delta_f H_{298}^0 = \sum_{\text{прод}} \beta_j \Delta_f H_{298,j}^0 - \sum_{\text{исх}} \alpha_l \Delta_f H_{298,l}^0;$$

Индекс «0» означает «при $p = 1$ атм», $\Delta_f U_{298}^0$ и $\Delta_f H_{298}^0$ – изменение энергии и энтальпии для реакций образования отдельных реагентов из простых веществ в стандартных условиях. Они даются в справочниках и могут быть положительными и отрицательными. Необходимо подчеркнуть, что стандартные теплоты образования простых веществ (и иона водорода H^+) равны нулю. Размерность величины $\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль и сама величина зависит от стехиометрических коэффициентов.

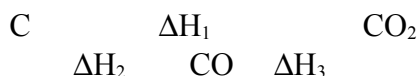
Стандартной энтальпией образования вещества $\Delta_f H_{298}^0$ называется изменение энтальпии реакции образования $\Delta_f H_{298}^0$ одного моля данного вещества из простых веществ. Реакции могут быть экзотермические, с выделением теплоты и эндотермические с поглощением теплоты.

2.5.2 Закон Гесса

Не все вещества можно получить при непосредственном взаимодействии простых веществ непосредственно в реакторе. Например, глюкозу $C_6H_{12}O_6$ нельзя получить непосредственным взаимодействием углерода, кислорода и водорода. Это вещество получается в результате биохимических процессов в живой клетке. В этом случае и приходит на помощь **закон Гесса**:

Тепловой эффект химической реакции определяется разностью энергетических состояний продуктов и реагентов и не зависит от пути реакции.

Наиболее доступно закон Гесса объясняется на следующем примере. Углекислый газ из углерода можно получить двумя путями: 1. В одну стадию - прямым сжиганием в избытке кислорода; 2. В две стадии - получением сначала монооксида углерода и его последующим сжиганием.



Согласно закона Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

Среди веществ есть такие, которые нельзя получить непосредственным взаимодействием простых веществ и которые не горят. С термохимическими уравнениями реакций можно проводить все манипуляции, допустимые для обычных уравнений. **Термохимические уравнения реакции можно складывать и вычитать, умножать и делить, записывать справа налево, несмотря на подчас практическую неосуществимость обратной реакции.**

Так, сульфат кальция нельзя получить непосредственным смешением в калориметре кальция, кислорода и серы. В этом случае поступают следующим образом. Последовательно проводят 4 реакции измеряя их тепловые эффекты. Энтальпия образования сульфата кальция из простых веществ будет равна сумме энтальпий четырех проведенных процессов.

Табл Суммирование уравнений реакций и энтальпий согласно третьего следствия из закона Гесса

№ п/п	уравнение реакции	ΔH_p
1.	$Ca + 1/2O_2 = CaO$	ΔH_1
2.	$S + O_2 = SO_2$	ΔH_2
3.	$SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$	ΔH_3
4.	$CaO + SO_3 = CaSO_4$	ΔH_4
Σ	$Ca + S + 2O_2 = CaSO_4$	$\Delta H_p = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

Иногда вместо энтальпий используют тепловые эффекты реакций и теплоты образования веществ. Теплоты реакции и теплоты образования связаны с энтальпией простым соотношением: $Q = -\Delta H$.

2.6 Химическое равновесие

Под химическим равновесием понимают неизменное во времени состояние системы, содержащей исходные вещества и продукты реакции, рассматриваемое при постоянных давлении, объеме и температуре. Выделяют следующие признаки равновесия:

1. При неизменных внешних условиях состав системы сохраняется сколь угодно долго.
2. К состоянию равновесия система может прийти как при протекании прямой, так и обратной реакций.
3. При любом внешнем воздействии система приходит к новому состоянию равновесия. При прекращении воздействия, система возвращается к прежнему состоянию равновесия.

Истинное химическое равновесие является динамическим, так как скорости прямой и обратной реакций не равны нулю, а нулю равна наблюдаемая скорость процесса.

Химическая реакция может быть обратимой и необратимой. В необратимых реакциях теоретический выход продукта равен единице, так как реагенты, взятые в стехиометрических количествах полностью превращаются в продукты (труднорастворимые вещества, выпадающие в осадок, газ, удаляемый из сферы реакции (малодиссоциирующее вещество)). Необратимая химическая реакция самопроизвольно протекает только в одном направлении, отвечающем превращению исходных веществ в продукты. Для обратимых реакций самопроизвольными являются как прямой, так и обратный процесс.

Для того, чтобы рассчитывать химические равновесия, т.е. определять состав равновесной смеси, надо конкретизировать вид зависимости химического потенциала реагентов и продуктов от переменных, выражающих состав, p и T . Рассмотрим реакцию



протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T . Пусть все реагенты представляют собой идеальные газы.

Выражение

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

было выведено Вант-Гоффом (1886 г.) и называется уравнением *изотермы реакции*. В этом уравнении $\Delta_r G^\circ = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ)$ – *стандартная энергия Гиббса реакции*, т.е. энергия Гиббса реакции, парциальные давления участников которой равны 1 бар, а p_i – относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения. При достижении равновесия $\Delta_r G = 0$, и

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}},$$

Под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение равновесных значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это произведение принято называть *константой равновесия* химической реакции

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \exp \left(- \frac{(c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ)}{RT} \right)$$

Константа K_p выражена через парциальные давления идеальных газов и зависит только от температуры. С учетом константы равновесия уравнения можно переписать в виде

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Эти выражения играют чрезвычайно важную роль в прикладной термодинамике:

- используя справочные данные для расчета $\Delta_r G^\circ$, можно, не проводя эксперимента,

- определить равновесный состав смеси;
- если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения, можно по знаку $\Delta_r G$ судить о направлении процесса.

2.7 Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

Если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие

Давление. Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молекул).

Увеличение температуры смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции (т.е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты)

Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции. Увеличение концентраций исходных веществ [А] или [Б] или [А] и [Б]: $V_1 > V_2$.

2.8 Химическая кинетика

Химическая кинетика – это наука о скоростях и закономерностях протекания химических процессов во времени.

Химическая кинетика устанавливает законы, определяющие скорость химических процессов, и выясняет роль различных факторов, влияющих на скорость и механизм реакций. Химическая кинетика состоит из двух разделов:

- 1) Формальная кинетика, дающая математическое описание скорости реакции, без учета механизма самой реакции;
- 2) Молекулярная кинетика – учение о механизме химического взаимодействия.

2.8.1 Скорость химической реакции

Различают два типа химических реакций: гомогенные и гетерогенные. К гомогенным относятся реакции, у которых и исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе. Взаимодействие веществ в таких реакциях происходит по всему объему. К гетерогенным реакциям относят реакции, протекающие на границе раздела фаз.

Скорость реакции по i -му веществу в гомогенной системе определяется как количество i -го вещества, образующегося в единице реакционного объема в единицу времени:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_i}{dt},$$

где V – объем реакционной зоны;
 N_i – количество i -го вещества.

Если реакция протекает изохорически, т.е. объем во время реакции не меняется поскольку концентрация и объем связаны соотношением

$$C_i = \frac{N_i}{V},$$

получим:

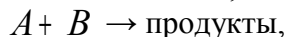
$$v = \frac{dC_i}{dt}.$$

Размерность скорости – моль/(л·с). Опытами установлено, что скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, давления, температуры, т.е. $v = f(C, P, T \dots)$. Раскрытие этой зависимости и составляет одну из задач кинетики.

1) Влияние концентрации на скорость реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ можно проиллюстрировать следующим положением теории вероятности: вероятность одновременного осуществления независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них.

Для того чтобы произошло химическое взаимодействие, например реакция:



необходимо, но не достаточно, столкновение реагирующих молекул А и В, т.е. одновременное нахождение их в определенной точке реакционного пространства.

Вероятность нахождения для молекулы каждого из веществ прямо пропорциональна количеству молекул в единице объема, т.е. его концентрации. Не все столкновения приведут к реакции, а лишь их некоторая доля, величина которой зависит от температуры и природы реагирующих веществ, поэтому скорость реакции равна:

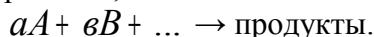
$$v = k C_A^a C_B^b.$$

Постоянную k не зависящую от концентрации и зависящую только от температуры и природы реагирующих веществ, называют константой скорости химической реакции. Физический смысл константы скорости можно установить, если принять все концентрации равными единице. Тогда

$$v = k.$$

Константа скорости химической реакции есть скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. По известным величинам (k) сравнивают скорости различных реакций.

Пусть протекает химическая реакция, записанная в общем виде:



Тогда зависимость скорости реакции от концентрации можно выразить соотношением:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b. \quad (1).$$

Полученное выражение называют законом действия масс или основным постулатом химической кинетики.

Закон действия масс впервые сформулирован в 1864 г. Гульдбергом К.М. и Вааге П.:

При постоянной температуре скорость данной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая из концентраций участвует в степени, в простейших случаях равной коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции.

2) Влияние температуры на скорость химических реакций

Скорость химической реакции зависит не только от концентрации, но и от температуры. Как показывает опыт, скорость большинства реакций увеличивается при повышении температуры в 2 ÷ 4 раза на каждые 10 градусов.

Приближенной характеристикой зависимости скорости реакции от температуры является коэффициент реакции γ – отношение константы скорости при температуре $T+10$ к константе скорости при температуре T :

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 5. \quad (2)$$

Это соотношение, называемое правилом Вант-Гоффа, может быть применено лишь для приблизительных, ориентировочных расчетов. Это правило не выполняется при высоких температурах, когда температурный коэффициент скорости (γ) перестает быть постоянным,

приближаясь к единице. Однако для узкого интервала температур правило Вант–Гоффа часто бывает полезным.

Расчеты показывают, что увеличение скорости реакции при повышении температуры не может быть объяснено лишь возрастанием числа столкновений. Это происходит потому, что не каждое столкновение частиц приводит к химической реакции. Лишь тогда, когда сталкивающиеся молекулы обладают определенной энергией, столкновение может быть эффективным и привести к химической реакции. Эти предположения были впервые высказаны А. Аррениусом. Согласно ученому, к реакции приводит столкновение лишь тех молекул, энергия которых больше определенной величины E_a .

Таким образом, химическое взаимодействие осуществляется только между соударяющимися молекулами, которые достигли определенного энергетического уровня, характерного для данной реакции, ее энергетического барьера. Такие молекулы часто называют активными.

На основе взглядов Аррениуса была разработана теория активных соударений на базе молекулярно-кинетических представлений. Предложено считать активными столкновения, в которых суммарная энергия сталкивающихся возбужденных молекул A^* и B^* равна или больше E_a . При столкновении молекулы сближаются до расстояния, которое называется эффективным диаметром столкновений и при котором электроны и атомы одной молекулы попадают в поле действия электрических сил, возбуждаемых частицами другой молекулы. Только при таких условиях может произойти разрыв связей в исходных веществах и образование новых молекул. Все молекулы, запас энергии которых не ниже энергетического барьера реакции, находятся в особом состоянии, которое принято называть переходным, или состоянием активированного комплекса. Можно предположить, что система в состоянии активированного комплекса характеризуется тем, что в ней уже нет исходных веществ, но нет еще и продуктов реакции; исходные вещества переходят в продукты реакции.

Покажем схематически переход от исходных веществ А и В к продуктам реакции С и Д через состояние активированного комплекса А...В (рис. 1)

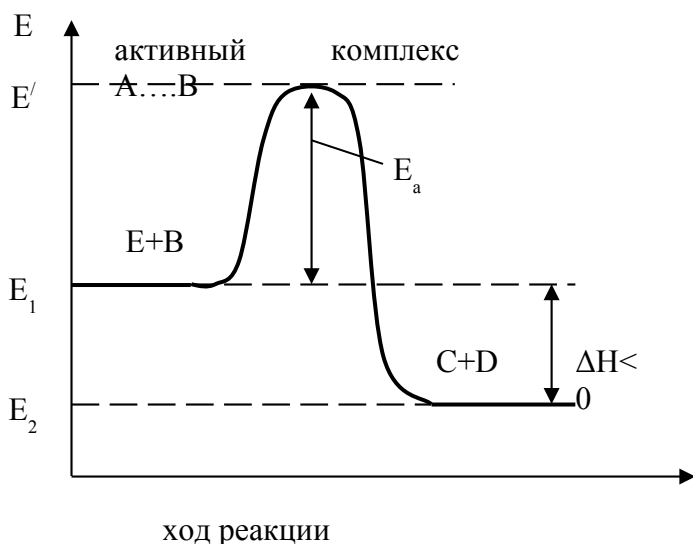
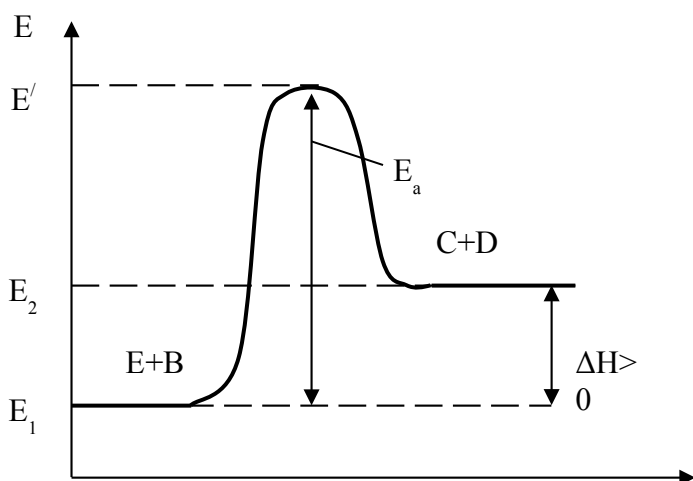


Рис. – Изменение энергии в ходе экзотермической реакции

Примем средний уровень энергии молекул исходных веществ в системе равным E_1 , а среднюю энергию переходного состояния – E' , то разность $E' - E_1$ будет выражать энергию активации данной реакции – E_a . Энергия системы в переходном состоянии максимальна, а это значит, что активный комплекс крайне неустойчив. По ходу реакции он превращается в продукты взаимодействия С и D. В рассматриваемом примере средний уровень энергии молекул продуктов реакции E_2 ниже среднего уровня энергии молекул исходных веществ E_1 . Это означает, что процесс протекает с выделением энергии (реакция экзотермическая).

Средний уровень энергии молекул продуктов реакции E_2 может быть выше среднего уровня энергии молекул исходных веществ E_1 (рис. 2).



ход реакции

Рис. – Изменение энергии в ходе эндотермической реакции

Процесс протекает с поглощением энергии (реакция эндотермическая). Разность $E_2 - E_1$ равна тепловому эффекту процесса ΔH .

Зависимость константы скорости реакции от температуры Аррениусом была представлена в виде:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температур;

T – температура, К;

R – газовая постоянная;

E_a – энергия активации (кал/моль, Дж/моль).

В химической кинетике часто пользуются уравнением Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

или

$$\lg k = -\frac{E_a}{2,303RT} + \lg A. \quad (5)$$

2.8.2 Кинетическая классификация химических реакций

Одним из основных вопросов химической кинетики является выяснение механизма реакции.

Механизм реакции – это совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ в продукты реакции.

Элементарной стадией, или элементарным актом, называется превращение одной или нескольких находящихся в контакте частиц (молекул, радикалов, ионов, атомов), в результате которого образуются новые частицы продуктов или промежуточных соединений.

Особенности каждого элементарного акта определяются числом молекул, участвующих в нем, их строением и характером реакционных центров. Принято считать, что продолжительность элементарного акта определяется временем, в течение которого начинается и завершается перестройка молекулярных орбиталей в реагирующих молекулах ($\approx 10^{-12} - 10^{-13}$ с.).

В химической кинетике химические реакции классифицируют или по признаку молекулярности, или по признаку порядка реакции. Число молекул, вступающих в реакцию, определяет *молекулярность* реакции. По молекулярности различают одномолекулярные,

двумолекулярные и трехмолекулярные реакции. К *одномолекулярным* реакциям типа $A \rightarrow B$ или $A \rightarrow B + C$ относятся процессы распада молекул на более простые составные части, например: $CH_3COOH \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$ или $I_2 \rightarrow 2I$.

Двумолекулярными называются реакции типа $A + B \rightarrow C$ или $2A \rightarrow B$, например: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$, $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

Значительно реже встречаются *трехмолекулярные* реакции типа $A + 2B \rightarrow C$ или $3A \rightarrow B$, например:



Реакции более высокой степени молекулярности крайне редки из-за малой вероятности одновременного столкновения большого числа молекул.

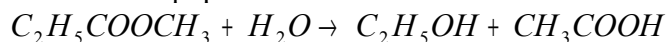
Молекулярность реакции легко определить в случае простых реакций, протекающих в одну стадию. В большинстве же случаев довольно трудно найти молекулярность реакции. Поэтому понятие *молекулярность реакции*, которую можно найти из кинетических уравнений, определяют экспериментально.

Порядок реакции определяется суммой показателей степеней при концентрациях, входящих в кинетическое уравнение скорости химической реакции (1).

Реакции разделяются на реакции первого, второго, третьего порядка, а также нулевого и дробного порядка. Дробный порядок характерен для сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии. Нулевой порядок наблюдается в гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода вещества больше скорости его расходования.

Молекулярность и порядок реакций совпадают лишь для простых одностадийных реакций. Можно назвать несколько причин несовпадения порядка и молекулярности.

1. Постоянство концентраций одного или нескольких участников реакции. Например, в реакции омыления эфира

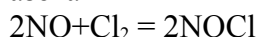


концентрация воды практически постоянна, поэтому выражение для скорости реакции выглядит так:

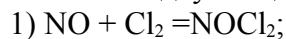
$$v = k C_{\text{эфира}} \cdot C_{\text{воды}} = k' C_{\text{эфира}};$$

реакция бимолекулярна, но первого порядка.

2. Ступенчатый характер реакции. Например, тримолекулярная реакция хлорирования оксида азота



состоит из двух стадий:



Первая стадия протекает быстро, образуется неустойчивый продукт $NOCl_2$. Вторая стадия медленная и лимитирующая. Суммарная скорость выражается равенством:

$$v = k C_{NOCl_2} C_{NO};$$

реакция тримолекулярна, но второго порядка.

2.8.3 Катализ

Катализом называют явление изменения скорости химической реакции под воздействием катализаторов. Реакции, протекающие с участием катализаторов, называют каталитическими.

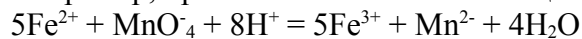
Катализатор – это вещество, взаимодействующее с молекулами реагирующих веществ, изменяющее скорость химической реакции и выделяющееся на последующих стадиях в химически неизменном виде.

Катализатором могут изменять скорости реакции в миллионы и большее число раз, как в ту, так и в другую сторону. Под действием катализаторов могут возбуждаться реакции, которые без

них фактически не происходят в данных условиях. Если скорость реакции в присутствии катализатора увеличивается, то катализ считается положительным; если скорость реакции уменьшается, то катализ отрицательный. Катализатор, замедляющий скорость химической реакции, называют ингибитором.

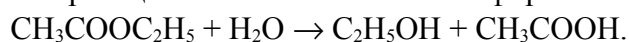
Если катализатором является один из продуктов реакции, то реакцию называют автокаталитической, а само явление – автокатализом.

Например, при окислении Fe^{2+} с помощью MnO_4^-



образующиеся ионы Mn^{2+} катализируют ход реакции;

или реакция окисления сложного эфира:



Катализатором этой реакции являются ионы H^+ , которые появляются в растворе при диссоциации получающейся уксусной кислоты.

Каталитические реакции очень распространены в природе. Многие из них катализируются ферментами. Каталитические процессы широко используются в промышленности. Производство азотной и серной кислот, аммиака, получение синтетического каучука и т.д. невозможны без катализатора.

В качестве катализаторов используют оксиды Mn(IV) , Ni , Co , Fe , AlCl_3 , TeCl_3 . Катализаторами могут быть атомы, молекулы, ионы.

Рассмотрим общие закономерности катализа:

1. Катализатор активно, за счет химических связей (ковалентных, водородных) или электростатического взаимодействия, участвует в элементарном акте реакции. Он образует либо промежуточное соединение с одним из участников реакции, либо активированный комплекс со всеми реагирующими веществами. После каждого химического акта он регенерируется и может вступать во взаимодействие с новыми молекулами реагирующих веществ.
2. Катализатор обладает избирательностью действия, т.е. он может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость другой.
3. Действие катализатора сводится к понижению энергии активации.
4. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, т.е. на значение константы равновесия, равное отношению констант прямой и обратной реакций:

$$k_c = \frac{k_{np}}{k_{omp}}.$$

Он в одинаковой степени изменяет константы скорости прямой и обратной реакций и только ускоряет наступление равновесия.

Различные каталитические реакции принято разделять на реакции гомогенного и гетерогенного катализа.

Гомогенный – это такой катализ, когда катализатор и все реагирующие вещества находятся в одной фазе.

Гомогенный катализ в растворах наиболее часто вызывается действием водородных и гидроксильных ионов. Каталитическое действие кислот было открыто в 1811 г. К. Кирхгофом. Инверсия сахара, омыление сложных эфиров, гидролитическое разложение амидов, ацеталей и много других реакций в растворах ускоряются действием водородных ионов, причем с повышением их концентрации примерно пропорционально увеличивается и скорость.

К гетерогенным относятся каталитические процессы, протекающие на границе раздела фаз Т-Г, Т-Ж. При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Поэтому площадь поверхностного слоя катализатора и его строение определяют активность катализатора.

Гетерогенный катализ находит большее применение в промышленности, чем гомогенный.

В качестве гетерогенных катализаторов используют переходные металлы, металлы первой группы, фосфорную кислоту. Гетерогенный катализ имеет свои особенности:

- 1) катализатор представляет собой совокупность большого количества молекул и атомов, образующих отдельную твердую фазу;

- 2) из большого количества атомов и молекул только небольшая часть расположена на поверхности и может взаимодействовать с молекулами реагирующих веществ;
- 3) молекулы и атомы, принимающие участие в элементарном каталитическом акте, сосредоточены у поверхности катализатора в очень малом объеме по сравнению с общим объемом жидкой фазы.

Всякое увеличение неоднородности поверхности должно усиливать активность катализатора. Это достигают на практике введением в катализатор некоторых веществ, которые сами не являются катализаторами, но, изменяя структуру поверхности, увеличивают активность катализатора. Такие вещества называются промоторами.

Активность гетерогенного катализатора резко уменьшается при отравлении его ядами. Например, платина легко отравляется соединениями мышьяка, серы, фосфора. Отравление катализаторов обусловлено блокированием активных центров за счет образования связи между молекулами яда и поверхностью катализатора.

Лекция 3. Растворы.

Определение и классификация растворов
 Электролиты, неэлектролиты, электролитическая диссоциация
 Причины распада молекул на ионы. Сильные и слабые электролиты
 Степень диссоциации, константа диссоциации.
 Закон разбавления Оствальда
 Ионные реакции обмена (сокращённые ионные уравнения реакций)
 Ионное произведение воды.
 Водородный показатель растворов pH
 Гидролиз солей

3.1 Определение и классификация растворов

Растворы классифицируются: в зависимости от агрегатного состояния растворителя:

- 1) газообразные (воздух);
- 2) жидкие смеси (Г+Ж, Ж+Ж, Ж+Т);
- 3) твердые (сплавы, стекла).

Устойчивость раствора определяется размером растворенных частиц:

- 1) истинные растворы ($10^{-9} - 10^{-10}$ м);
 - 1.1) растворы электролитов (ионные);
 - 1.2) растворы неэлектролитов (молекулярные);
- 2) коллоидные растворы ($10^{-6} - 10^{-8}$ м);
- 3) суспензии (Т+Ж), эмульсии (Ж+Ж) ($10^{-4} - 10^{-5}$ м).

Из всех перечисленных видов растворов для химии наиболее важны истинные растворы.

Истинным раствором называется устойчивая гомогенная система переменного количественного состава, состоящая из двух или более компонентов, между которыми существуют достаточно сильные взаимодействия.

В истинных растворах каждый компонент распределен в массе другого в виде молекул, атомов или ионов, например раствор $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ является однородной системой из молекул воды, между которыми распределены ионы Na^+ и Cl^- . Компонент, агрегатное состояние которого при образовании раствора не меняется принято считать растворителем, а другой компонент растворенным веществом. Относительное содержание компонентов в растворе может быть любым. Оно ограничено лишь взаимной растворимостью веществ, которая зависит от их химической природы, их сродства друг к другу, а также условий приготовления растворов (температуры, давления (для растворенных газов)), присутствия других растворенных веществ.

Раствор, в котором достигнут предел растворимости вещества, называется насыщенным раствором этого вещества.

Растворимость вещества в том или ином растворителе характеризуется составом его насыщенного раствора. Наиболее распространенными способами характеристики служит коэффициент растворимости вещества:

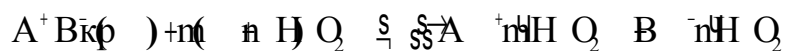
Коэффициент растворимости вещества (**P**) – наибольшая масса вещества, способная при данной температуре раствориться в 100 г растворителя. например, при 20°C в 100 г H_2O с образованием насыщенного раствора растворяется 36 г. NaCl ($P_{\text{H}_2\text{O}}^{20}(\text{NaCl}) = 36$).

3.2 Электролиты, неэлектролиты, электролитическая диссоциация

Электролитическая диссоциация – процесс распада вещества на ионы, происходящий вследствие электростатического взаимодействия электролита с полярными молекулами растворителя.

Наиболее легко этот процесс происходит у веществ с ионным типом связи (NaCl). Полярные молекулы растворителя (диполи H_2O) притягиваются ионами на поверхности

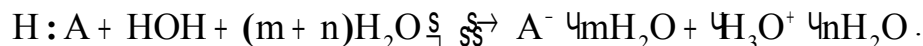
кристаллов электролита за счет сил ион-дипольного взаимодействия. Если энергия гидратации, выделяющаяся при этом взаимодействии больше энергии связи ионов в кристаллической решетке, то межионные связи в кристалле разрываются и ион переходит в раствор.



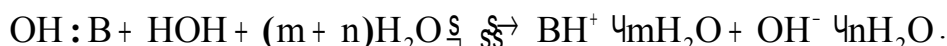
Диссоциация веществ с полярной ковалентной связью протекает сложнее. Диполь-дипольное взаимодействие молекул растворителя (H_2O) и растворенного вещества сначала приводит к поляризации полярной связи с увеличением ее полярности, а затем к гетеролитическому разрыву этой связи, т.е. к образованию ионов, которые гидратируются молекулами воды и равномерно распределяются в растворе.

Процесс электролитической диссоциации отражается уравнением:

а) для кислот:



б) для оснований:



В большинстве случаев при записи уравнений диссоциации роль молекул растворителя не отражается и уравнения диссоциации имеют вид:



Способность веществ к диссоциации характеризуется степенью диссоциации α .

Степень диссоциации – отношение количества вещества электролита, распавшегося на ионы к общему количеству растворенного электролита.

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_{\text{общ}}}$$

Значение степени диссоциации может изменяться от 0 до 1. α показывает, какая часть растворенного вещества распалась на ионы при данных условиях. Константа диссоциации и степень диссоциации связаны при помощи уравнения Оствальда:

$$K_D = \frac{[H^+]^m [A^-]^n}{[HA]} = \frac{(\alpha C_{\text{раствора}})^m (\alpha C_{\text{раствора}})^n}{(1 - \alpha) C_{\text{раствора}}} = \frac{\alpha^{n+m}}{1 - \alpha} (C_{\text{раствора}})^{m+n-1}, \quad (9.6)$$

где: $(1 - \alpha) C_{\text{раствора}}$ – концентрация недиссоциированных молекул;

$\alpha C_{\text{раствора}}$ – концентрация катионов H^+ и анионов A^- .

В зависимости от полноты диссоциации все электролиты делятся на сильные и слабые.

Сильные электролиты существуют в растворе только в виде гидратированных ионов. их диссоциация происходит полностью и необратимо.

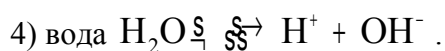
Сильными электролитами являются:

- 1) большинство солей;
- 2) сильные кислоты;
- 3) сильные основания (щелочи).

Слабые электролиты диссоциируют лишь частично, так как их диссоциация является обратимым и равновесным процессом. такие электролиты существуют в растворе и в виде гидратированных ионов и в виде недиссоциированных молекул, причем чаще всего доля молекул значительно превышает содержание ионов.

Слабыми электролитами являются:

- 1) слабые кислоты (H_2CO_3 , HF);
- 2) слабые основания и амфотерные гидроксиды металлов;
- 3) органические основания;



Необходимо отметить, что между силой электролита и его растворимостью нет прямой связи. Хорошо растворимые вещества могут быть: сильными электролитами (HCl , NaOH , NaCl); слабыми электролитами (CH_3COOH , NH_4OH); неэлектролитами ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OH}$). С другой стороны, некоторые соли плохо растворяются в воде, например BaSO_4 , но все количество соли, которое растворилось (2 мг/л) существует в растворе только в виде ионов Ba^{+2} и SO_4^{-2} , поэтому BaSO_4 сильный электролит.

Степень диссоциации слабых электролитов зависит от ряда факторов.

1) Природа электролита.

Значение степени диссоциации увеличивается с увеличением полярности и поляризуемости ковалентной связи. Например с увеличением степени окисления центрального атома в молекулах кислородосодержащих кислот увеличивается полярность связи $\text{H} - \text{O}$, поэтому степень диссоциации тоже увеличивается.

Кислота	HClO	HClO_2	HClO_3
α	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,32	1,00

2) Природа растворителя.

Чем больше полярность растворителя, тем сильнее его ионизирующее действие, тем больше степень диссоциации растворенного вещества. Вода является сильно полярной жидкостью, имерннно поэтому она является мощным ионизирующим растворителем.

3) Концентрация электролита в растворе.

Степень диссоциации электролита уменьшается с увеличением его концентрации, так как при этом уменьшается степень гидратации частиц электролита, что облегчает их ассоциацию в молекулы.

4) Температура.

В большинстве случаев электролитическая диссоциация эндотермический процесс, поэтому увеличение температуры приводит к незначительному возрастанию степени диссоциации.

5) Влияние сильных электролитов.

При добавлении в раствор слабого электролита небольшого количества сильного электролита с одноименным ионом (общим для обоих электролитов) равновесие реакции диссоциации слабого электролита смещается в сторону недиссоциированных молекул, а значение степени диссоциации резко уменьшается. Наоборот, при добавлении в раствор слабого электролита другого электролита, который способен связать один из ионов слабого электролита в более прочное соединение равновесие реакции диссоциации смещается вправо. Например:



Добавление HCl (появляется избыток ионов H^+) смещает равновесие влево (степень диссоциации уменьшается).

Добавление CH_3COONa (появляется избыток ионов CH_3COO^-) смещает равновесие влево (степень диссоциации уменьшается).

Добавление NaOH (происходит связывание ионов H^+ и OH^-) смещает равновесие вправо (степень диссоциации увеличивается).

3.3 pH раствора

Вода обладает амфотерными свойствами и способностью к автопротолизу в соответствии с реакцией: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

В соответствии с уравнением, концентрации $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ равны. Концентрация $[\text{H}_3\text{O}^+]$ соответствует концентрации $[\text{H}^+]$. Практическое применение имеет не само значение концентрации ионов водорода, а ее отрицательный десятичный логарифм, имеющий обозначение pH:

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

Также пользуются значением отрицательного логарифма концентрации гидроксид-ионов

$$-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}.$$

Для разбавленных водных растворов любых веществ при 22 °С

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

В чистой воде при 22 °С $\text{pH} = 7$, соответственно $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, в кислых растворах $\text{pH} < 7$, соответственно $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочных растворах $\text{pH} > 7$, соответственно $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

3.4 Ионные реакции обмена (сокращённые ионные уравнения реакций)

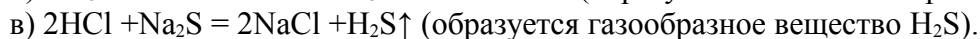
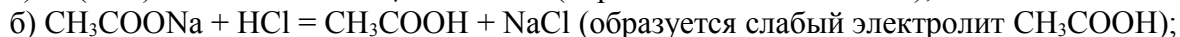
Ионообменными реакциями называются химические реакции, протекающие в растворах электролитов с участием противоположно заряженных ионов или ионов и молекул слабых электролитов, при которых не происходит изменения степеней окисления атомов в реагирующих частицах.

Для описания таких реакций кроме обычных химических уравнений используют ионные или ионно-молекулярные уравнения, при записи которых необходимо учитывать силу и его растворимость. Химические формулы сильных и растворимых электролитов (оба признака должны быть в наличии одновременно) записывают в виде суммы соответствующих ионов. Нерастворимые или слабые электролиты, а также вещества, выделяющиеся в виде газов записывают в молекулярной форме. Возможность протекания химических реакций, а так же полнота превращения исходных веществ в продукты реакции зависит от силы электролитов и их растворимости. рассмотрим три основных случая.

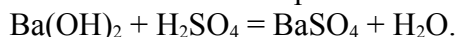
1) Ионообменная реакция идет практически необратимо и исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции.

Практически необратимо ионообменные реакции идут если происходит связывание ионов в осадок, а также в молекулы слабодиссоциирующих или газообразных веществ.

Например:



Нередко происходит связывание ионов сильных электролитов в несколько соединений:



2) Ионообменные реакции являются обратимыми, если и среди исходных веществ и среди продуктов реакции есть плохо растворимые или слабые электролиты. В этих случаях в реакционной системе устанавливается равновесие, самопроизвольно смещенное в сторону образования более слабых и менее растворимых электролитов:



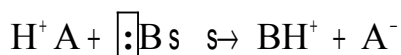
H_2CO_3 более слабая чем CH_3COOH и неустойчива, поэтому равновесие смещается вправо, т.к. выделяется CO_2 .

3) Реакция между электролитами в растворе не происходит, если среди возможных продуктов ионного обмена нет нерастворимых или слабых электролитов. В этом случае в растворе существует смесь ионов, между которыми нет химического взаимодействия. Например при взаимодействии раствора HCl и раствора NaNO_3 получается раствор, содержащий смесь ионов H^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- .

3.5 Кислоты, основания, соли в свете теории электролитической диссоциации

Понятие кислота и основание применяются по отношению к двум группам соединений, обладающих совокупностью диаметрально противоположных свойств.

Если кислота – донор катиона H^+ , то основание – его акцептор.



кис - осно -

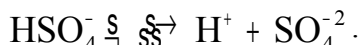
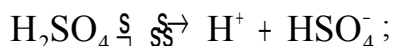
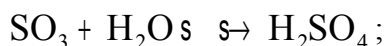
лота вание

Кислотно-основные реакции сопровождаются переносом протона H^+ между реагентами. Рассмотрим основные виды кислотно-основных реакций.

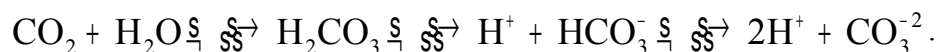
1) взаимодействие оксидов с водой.

а) Если оксид кислотный, то идет образование кислоты, содержащей H^+ , причем может быть два варианта.

Если кислота сильный электролит, то взаимодействие оксида с H_2O необратимо, например:



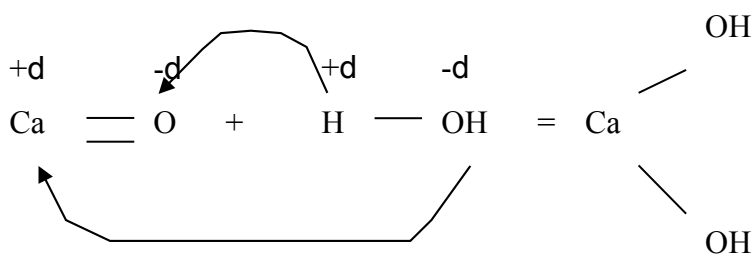
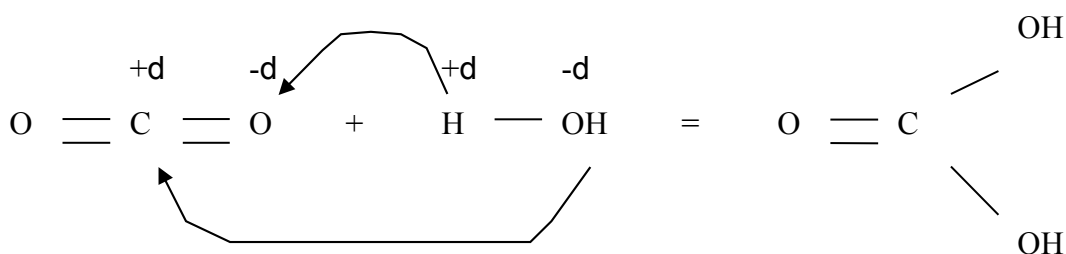
Если кислота слабый электролит, то взаимодействие оксида с водой приводит к установлению равновесия, например:



б) Если оксид основной и является оксидом s-металла, то растворяясь в воде, он дает катион соответствующего металла Me^{+n} и анионы OH^- , например:

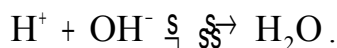
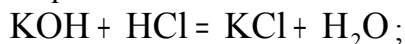


При этом вода проявляет типичные амфотерные свойства, выступая поставщиком и H^+ – носителя кислотных свойств, и OH^- – носителя основных свойств. Особенно четко это видно, если формулы реагента и продукта реакции записать в графическом виде:



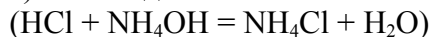
2) Реакции нейтрализации.

Они относятся к кислотно-основным реакциям. Это те реакции, в которых взаимодействуют между собой кислота и основание с образованием соли и воды. Например:

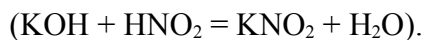


Такие реакции идут необратимо только при взаимодействии сильных кислоты и основания, так как образуется слабый электролит, вода. Иначе протекают реакции с участием слабых кислот (CH_3COOH , HNO_2) или слабых оснований (NH_4OH). Возможно два варианта.

а) Взаимодействие сильной кислоты и слабого основания

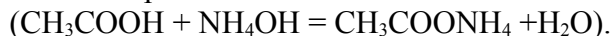


или слабой кислоты и сильного основания

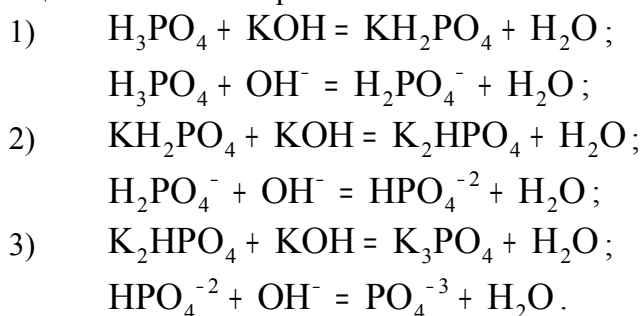


В этом случае слабые электролиты есть и в исходных реагентах и конечных продуктах, поэтому наблюдается некоторая обратимость реакции, но так как H_2O самый слабый электролит, то равновесие смещено вправо.

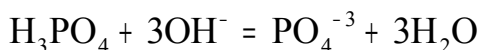
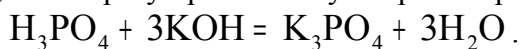
б) Взаимодействие слабой кислоты и слабого основания. В этом случае в системе устанавливается истинное равновесие



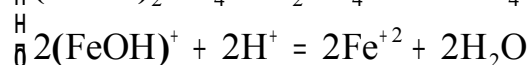
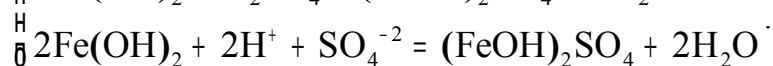
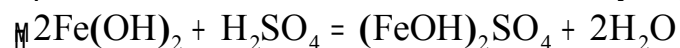
Нейтрализация многоосновных кислот или многокислотных оснований при постепенном добавлении соответственного основания или кислоты протекает в несколько стадий вследствие ступенчатой диссоциации слабого электролита.



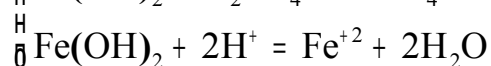
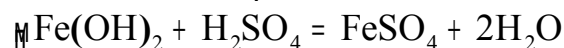
При добавлении избытка щелочи сразу протекает суммарный процесс:



При постепенном добавлении H_2SO_4 к осадку $\text{Fe}(\text{OH})_2$ идут реакции:



Соответственно при добавлении избытка кислоты сразу пройдет суммарный процесс:



3.6 Гидролиз солей

При растворении некоторых солей в воде помимо диссоциации соли и гидратации ее ионов самопроизвольно протекает кислотно-основная реакция между ионами соли и молекулами воды, называемая гидролизом.

Гидролиз соли – процесс ионообменного взаимодействия ионов соли с молекулами воды, в результате которого образуются слабодиссоциирующие молекулы или ионы.

Сущность этого взаимодействия отражают следующие схематические уравнения гидролиза с участием ионов солей, являющихся или анионами слабых кислот (An^{-z}) или катионами слабых оснований (Kt^{+z}).

1) Гидролиз анионов солей: $\overset{-\delta}{\text{HO}}-\overset{+\delta}{\text{H}}^+ \text{An}^{-z} \rightleftharpoons (\text{HAn})^{-z+1} + \text{OH}^-$ (щелочная среда).

2) Гидролиз катионов солей: $\overset{+\delta}{\text{H}}-\overset{-\delta}{\text{HO}}^+ \text{Kn}^{+z} \rightleftharpoons (\text{KtOH})^{+z-1} + \text{H}^+$ (кислая среда).

При взаимодействии с An^{-z} вода ведет себя как кислота, а при взаимодействии с Kt^{+z} – как основание, причем в растворе соли появляются свободные ионы H^+ или OH^- . Способность солей подвергаться гидролизу и глубина протекания гидролиза зависят прежде всего от природы ионов, образующих соль, а также от растворимости соли в воде.

Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион соли не могут образовать с водой слабых электролитов.

Практически не гидролизуются и труднорастворимые соли (BaSO_4 , CaCO_3). из-за очень незначительной концентрации их ионов в воде.

Гидролиз наблюдается лишь в тех случаях, когда ионы соли могут при взаимодействии с молекулами воды образовывать слабодиссоциирующие кислоты или основания. Поэтому, гидролизу подвергаются соли, образованные:

- 1) анионами слабых кислот и катионами сильных оснований (гидролиз по аниону);
- 2) катионами слабых оснований и анионами сильных кислот (гидролиз по катиону);
- 3) катионами слабых оснований и анионами слабых кислот (одновременно гидролиз и по катиону и по аниону).

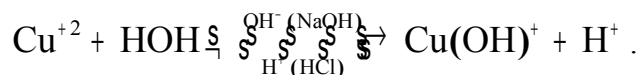
Гидролитические равновесия в соответствии с принципом Ле-Шателье могут смещаться в ту или иную сторону. На положение равновесия и глубину протекания гидролиза влияют температура, концентрация соли, добавление в раствор соли небольших количеств сильных кислот или сильных оснований.

1) Влияние температуры. Гидролиз является эндотермической реакцией, поэтому увеличение температуры усиливает, а охлаждение, наоборот уменьшает гидролиз соли.

2) Влияние концентрации соли. Разбавление растворов солей, гидролизующихся по катиону или аниону смещает равновесие вправо, т.е. усиливает гидролиз. Степень гидролиза солей, гидролизующихся одновременно по катиону и аниону практически не зависит от концентрации соли.

3) Влияние сильных кислот или сильных оснований. Добавление небольшого количества сильной кислоты, т.е. введение ионов H^+ в растворы солей, гидролизующихся по аниону и имеющих щелочную среду, усиливает гидролиз, а небольшого количества основания, наоборот подавляет гидролиз. Например: $\text{CO}_3^{-2} + \text{HOH} \rightleftharpoons \underset{\text{OH}^-(\text{NaOH})}{\text{H}^+(\text{HCl})} \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

Добавление кислот и оснований в растворы солей, гидролизующихся по катиону слабого основания и имеющих кислую среду, оказывает противоположный эффект: кислоты подавляют, а щелочи усиливают гидролиз таких солей. Например:



Лекция 4. Основы электрохимии

Степень окисления атомов элементов в соединениях.
 Реакции, протекающие с изменением степени окисления (окислительно-восстановительные).
 Окисление, восстановление, окислитель, восстановитель.
 Важнейшие окислители и восстановители.
 Влияние среды на характер протекания окислительно-восстановительных реакций.
 Классификация окислительно-восстановительных реакций.
 Метод электронного баланса.
 Уравнение Нернста.
 Стандартные потенциалы электродных реакций.
 Направленность окислительно-восстановительных реакций в растворах.
 Электрохимический ряд напряжений металлов.
 Защита металлов от коррозии.
 Гальванические элементы.
 Общие понятия об электролизе.
 Определение напряжения электролитического разложения вещества по энергии Гиббса.
 Особенности протекания электролиза в расплавленных средах и растворах.
 Последовательность электродных процессов.
 Электролиз в металлургии. Получение гальванопокрытий.

4.1. Признаки ОВР. Степень окисления

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это такие химические реакции, в которых происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется.

Наличие атомов, у которых в ходе реакции изменяется степень окисления - характерный признак ОВР.

Степень окисления (СО) – формальный заряд, который можно приписать атому, входящему в состав какой-либо частицы (молекулы, иона), исходя из предположения о чисто ионном характере связи в данной частице (частица состоит из ионизированных атомов).

Правила расчета степени окисления (СО)

1. Сумма СО всех атомов в частице равна заряду этой частицы (в простых веществах СО всех атомов равна 0).

2. В соединениях с ионным и ковалентно-полярным характером связи более электроотрицательным атомам соответствует более низкая СО. В бинарных ионных соединениях, атомы неметалла, как правило, проявляют минимальные СО.

3. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов NaNH_2 , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ и пероксидов, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода -1). Например, в CaO_2 : $\text{CO}(\text{Ca}) = +2$, $\text{CO}(\text{O}) = -1$.

Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0).

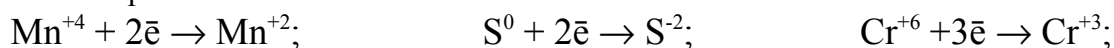
4. Максимальная СО равна номеру группы (для короткопериодного варианта периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева), за исключением ряда элементов, входящих в VIIIБ и IB-подгруппы, и некоторых f-элементов. Минимальная СО неметаллов = $N_{\text{гp}} - 8$. Например P^{+5} и P^{-3} , S^{+6} и S^{-2} .

Окислитель (Ox) – частица, которая в ходе ОВР приобретает электроны.

Восстановитель (Red) – частица, которая в ходе ОВР отдаёт электроны.

Восстановление – процесс, в ходе которого окислитель приобретает электроны и переходит в сопряжённую восстановленную форму.

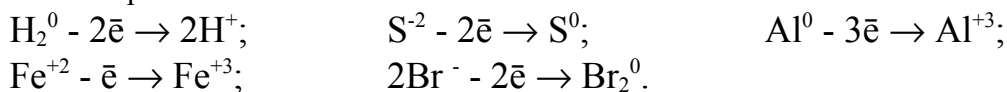
При восстановлении степень окисления понижается:



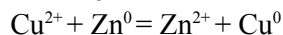
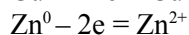
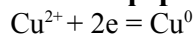


Окисление – процесс, в ходе которого восстановитель отдаёт электроны и переходит в сопряжённую окисленную форму.

При окислении степень окисления повышается:



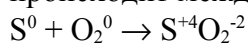
Условная форма записи ОВР:



4.2 Классификация окислительно-восстановительных реакций

1) Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

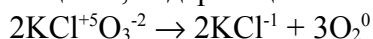
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



S - восстановитель; O₂ - окислитель

2) Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Во *внутримолекулярных* реакциях окислитель и восстановитель находятся *в одной и той же* молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при *термическом разложении* веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



Cl⁺⁵ - окислитель; O⁻² – восстановитель

3) Диспропорционирование - окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления.



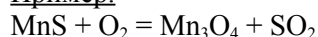
4.3 Метод электронного баланса

Уравнивание ОВР основано на записи полуреакций окисления и восстановления.

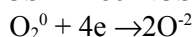
Алгоритм метода:

1. Найти атомы, у которых изменяется СО, и составить схему полуреакций окисления и восстановления с участием этих атомов.
2. Уравнять каждую полуреакцию, добиваясь:
 - ▲ материального баланса (равенства числа атомов каждого элемента в правой и левой частях уравнения)
 - ▲ баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов в правой и левой частях уравнения реакции). Для этого к левой части полуреакции добавляют или вычитают из неё необходимое количество электронов.
3. Умножить каждую полуреакцию на коэффициенты:
 - ▲ учитывающие стехиометрию реагирующих (образующихся) молекул (численное отношение между атомами в полуреакциях должно соответствовать стехиометрии молекул)
 - ▲ для достижения электронного баланса: сумма отданных электронов должна быть равна сумме принятых электронов.
4. Сложить полуреакции (при этом Σe = 0).
5. Проверить материальный баланс.

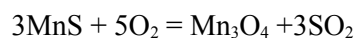
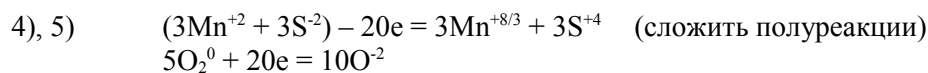
Пример.



- | | | |
|--------|---|---|
| 1), 2) | $\text{Mn}^{+2} - 2/3 e \rightarrow \text{Mn}^{+8/3}$ | (умножить на 3, т.к. образуется молекула Mn ₃ O ₄) |
| | $\text{S}^{-2} - 6e \rightarrow \text{S}^{+4}$ | (умножить на 3, т.к. число атомов Mn и S в MnS равны) |
| | $\text{O}^0 + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$ | (умножить на 2, т.к. образуется молекула O ₂) |
| 2), 3) | $3\text{Mn}^{+2} - 2e \rightarrow 3\text{Mn}^{+8/3}$ | (умножить на 1 полуреакции окисления) |



(умножить на 5 полуреакция восстановления)

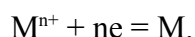


4.4 Направленность окислительно-восстановительных реакций в растворах

Одна из ключевых задач химии – предсказание направления и глубины протекания химической реакции. В случае ОВР имеется удобная возможность экспериментального

определения $\Delta_r G_T$ как максимальной полезной электрохимической работы при постоянных давлении (р) и температуре (Т): $\Delta_r G_T = -A_{эл.хим}$. Знак “-” перед $A_{э/х}$ соответствует термодинамической системе знаков. Он означает, что система совершает работу $A_{э/х}$ над окружающей средой. Неравенству соответствует протекание неравновесного и необратимого процесса, равенство выполняется для обратимых равновесных окислительно-восстановительных процессов, в которых отсутствуют другие виды работ (кроме работы расширения $p\Delta V$): Действительно, **характерная особенность ОВР**, отличающая этот вид химических реакций от других, состоит в том, что **процессы окисления и восстановления можно пространственно разделить**, если проводить реакцию в электрохимической цепи. При этом удаётся осуществить перенос электронов через металлический проводник и измерить величину, непосредственно связанную с $A_{эл.хим}$, а именно электродвижущую силу (ЭДС).

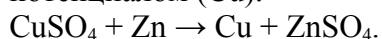
Рассмотрим **устройство и работу электрохимической цепи** на примере **элемента Даниэля** (рис.1). Он состоит из цинкового электрода, погруженного в раствор сульфата цинка, и медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди. Электроды соединены металлическим проводником, а растворы – солевым мостиком. Солевой мостик – это трубка, заполненная концентрированным раствором электролита с равными или близкими подвижностями анионов и катионов (например, KCl). Один конец трубки погружён в раствор $ZnSO_4$, другой – $CuSO_4$. При погружении металлического проводника в раствор, содержащий катионы того же самого металла, устанавливается динамическое равновесие между катионами M^{n+} , находящимися в растворе, и атомами M на поверхности электрода:



Часть атомов M в виде катионов M^{n+} переходит в раствор, в тоже время катионы M^{n+} могут восстанавливаться на поверхности электрода. Если преобладает прямая реакция, то пластина заряжается положительно, а раствор вблизи электрода отрицательно. Если преимущественно идёт обратная реакция, то пластина заряжается отрицательно, а раствор вблизи электрода – положительно. В любом случае в результате пространственного разделения зарядов противоположного знака на границе электрод – раствор образуется разность потенциалов - двойной электрический слой. Величина электрического потенциала электрода называется

электродным потенциалом (обозначение φ_M или $\varphi_{M^{n+}/M}$). Она зависит от температуры, природы металла, состава раствора и концентрации катионов M^{n+} . Чем активнее металл, тем ниже

его электродный потенциал, в частности $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}$. Для того, чтобы в электрохимической цепи протекала окислительно-восстановительная реакция, необходимо, чтобы электроды были соединены проводником, а растворы - солевым мостиком. В этом случае электроны перемещаются от электрода с меньшим потенциалом (Zn) к электроду с большим потенциалом (Cu).



Элемент Даниэля.

Элемент Даниэля.

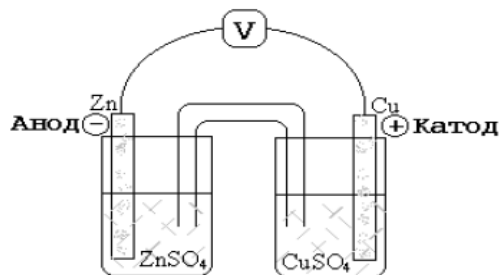
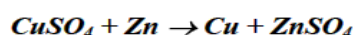
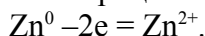
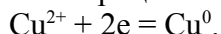


Рис.1. Схема устройства элемента Даниэля.

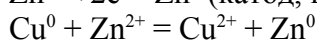
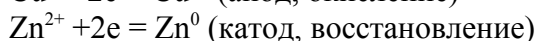
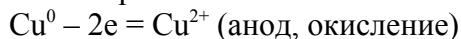
Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом



Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется катодом



Если ОВР в электрохимической цепи протекает самопроизвольно, то такая цепь называется **гальваническим элементом**. Гальванические элементы находят применение в качестве химических источников тока. Если ОВР идёт под внешним воздействием в направлении, противоположном самопроизвольному, то такая электрохимическая цепь называется электролитической ячейкой. В ней протекает электролиз. Действительно, если к элементу Даниэля подключить внешний источник тока и подать на Cu- и Zn-электроды достаточно большие положительный и отрицательный потенциалы, соответственно, то на электродах будут протекать процессы, противоположные самопроизвольным:



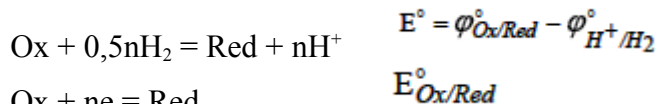
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЦЕПЬ	ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ (ОВР протекает самопроизвольно) сокращенная форма записи: $\ominus \text{Zn} \text{ZnSO}_4(\text{C}_1) \text{KCl} \text{CuSO}_4(\text{C}_2) \text{Cu} \oplus$
	ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА (ОВР идет в направлении, обратном самопроизвольному) сокращенная форма записи: $\oplus \text{Cu} \text{CuSO}_4(\text{C}_1) \text{KCl} \text{ZnSO}_4(\text{C}_2) \text{Zn} \ominus$

4.5 Стандартные электродные потенциалы (СЭП)

В стандартных условиях (активности всех реагирующих веществ и продуктов реакции равны 1) измеряется E электрохимической цепи, составленной из какой-либо редокс-полуреакции (катодная полуреакция: записана в форме восстановления) и СВЭ (анодная полуреакция окисления H_2 в H^+):



Полная форма записи:



Общепринятая форма записи СЭП: $\text{Ox} + ne = \text{Red}$

$$E_{\text{Ox/Red}}^\circ$$

Стандартный электродный потенциал – это ЭДС электрохимической цепи, в которой на катоде протекает данная полуреакция, а анодом является СВЭ, поэтому стандартный электродный потенциал соответствует полуреакции восстановления.

Знак $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ означает:

$E_{\text{Ox/Red}}^\circ > 0$ в стандартных условиях ОВР идёт самопроизвольно в прямом направлении.

$E_{\text{Ox/Red}}^\circ < 0$ в стандартных условиях ОВР идёт самопроизвольно в обратном направлении.

По величине этого потенциала металлы принято располагать в ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов):

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au
--

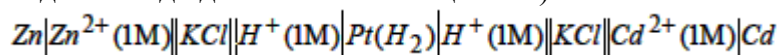
Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов.

Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе (т.е. тем легче он отдает электроны (окисляется) и тем труднее его ионы присоединяют обратно электроны).

Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее его, т.е. восстанавливает ионы последующих металлов в электронейтральные атомы, отдавая электроны и сам превращаясь в ионы.

Только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода (H), способны вытеснять его из растворов кислот (например, Zn, Fe, Pb, но не Cu, Hg, Ag).

Чтобы определить стандартное значение ЭДС (E°) какой-либо ОВР, например, реакции $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Cd} + \text{Zn}^{2+}$, в которую входят две полуреакции со стандартными потенциалами $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$ и $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ$, нужно соответствующие им электрохимические цепи соединить так, чтобы СВЭ в обеих цепях был общим (находился под одинаковым потенциалом):



Тогда $E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$

E реакции (иногда обозначают ΔE) – это разность полуреакции, которая записана в прямом направлении (как полуреакция восстановления), и полуреакции, записанной в обратном направлении.

Для определения направления самопроизвольного протекания ОВР необязательно вычислять E . Достаточно сравнить величины E двух составляющих полуреакций.

Полуреакция, у которой значение $E_{\text{Ox/Red}}$ больше, протекает в прямом направлении (как полуреакция восстановления) и определяет направление всей реакции; полуреакция, у которой $E_{\text{Ox/Red}}$ меньше – протекает в обратном (полуреакция окисления).

4.6 Измерение ЭДС цепи. Работа электрохимической цепи.

Электрический потенциал – работа внешних электростатических сил по перемещению единичного положительного заряда из точки с $\varphi = 0$ в данную точку (или: работа системы по перемещению единичного отрицательного заряда из точки с $\varphi = 0$ в данную точку).

Абсолютные потенциалы $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$ и $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}$ измерить невозможно.

Разность потенциалов можно определить экспериментально, например, если включить в электрохимическую цепь вольтметр с очень высоким внутренним сопротивлением, $R \geq 10^{12} \Omega$. Так, электродвижущая сила (ЭДС) элемента Даниэля, измеренная при стандартных условиях:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -1.1 \text{ В.}$$

Учитывая определение потенциала, данное выше, электродвижущая сила электрохимической ячейки $E = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red}$ это максимальная работа, совершаемая электрохимической цепью при перемещении единичного Θ -заряда по внешней цепи от анода к катоду. (Например, в элементе Даниэля при стандартных условиях $E = 1.1$ В – работа по перемещению единичного отрицательного заряда от Zn-анода к Cu-катоду.)

При взаимодействии 1 моль Zn и 1 моль CuSO_4 переносится $n = 2$ моль электронов, система совершает работу

$$A_{э/х} = Q \cdot E = n \cdot e \cdot N_A \cdot E$$

(где $Q = n \cdot e \cdot N_A$ – общий заряд n моль электронов, прошедших от анода к катоду, e – заряд одного электрона, N_A – число Авогадро) :

$$A_{э/х} = n \cdot F \cdot E$$

Число Фарадея F – это фундаментальная постоянная, равная заряду одного моля электронов.

$$F = e \cdot N_A = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6.022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96484.6 \text{ Кл/моль} \approx 96500 \text{ Кл/моль}$$

В нашем примере: $A_{э/х} = 2 \cdot 96500 \cdot 1.1 = 212300 \text{ Дж} = 212.3 \text{ кДж}$.

Объединяя выражения для энергии Гиббса и электрохимической работы, получаем:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

Таким образом, E характеризует глубину и направление протекания реакции аналогично ΔG :

1. $E > 0$, $\Delta G < 0$ - “→”. Самопроизвольный процесс протекает в прямом направлении (слева направо) - это гальванический элемент (например, элемент Даниэля).

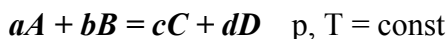
2. $E < 0$, $\Delta G > 0$ - “←”. Самопроизвольный процесс протекает в обратном направлении (справа налево), а для проведения реакции в прямом направлении необходимо приложить внешнюю ЭДС - это электролитическая ячейка

(например, для реакции $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$ $E < 0$, однако она идёт в прямом направлении за счёт внешней ЭДС).

3. $E = 0$, $\Delta G = 0$ - “⇌”. Редокс-система находится в состоянии равновесия.

4.7 Уравнение Нернста и его применение.

При постоянных p и T для окислительно-восстановительной реакции:



это уравнение с учетом связи $\Delta_r G_T$ и E запишется следующим образом:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

где a_i – активности продуктов и реагентов в данных условиях (p , T).

$$\frac{RT}{F} \cdot 2.303 = 0.0592$$

Учитывая, что $\frac{RT}{F} \cdot 2.303 = 0.0592$, для реакций при **температуре 298 К** получим запись уравнения Нернста в форме, удобной для расчетов:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Рассмотрим несколько частных случаев:

$$E^\circ = \frac{0.0592}{n} \lg K$$

1. $E = 0$ (условие равновесия)

2. При равенстве активностей всех участников реакции единице (условие определения

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \lg 1 = E^\circ$$

стандартного электродного потенциала):

Поскольку потенциал электрода зависит от концентрации, ЭДС гальванического элемента, составленного из однотипных электродов с разными концентрациями растворов, будет отличаться от нуля. Такой гальванический элемент называется концентрационным.

Уравнение Нернста можно применять и для полуреакций: $Ox + ne = Red$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[Red]}{[Ox]} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

4.8 Коррозия

4.8.1 Классификация коррозионных процессов

Коррозия - самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой (чаще жидкой или газообразной).

Все многообразие коррозионных процессов принято классифицировать по признаку их механизма, условий протекания и характеру получаемого разрушения.

По механизму протекания различают **химическую** и **электрохимическую** коррозию.

По условиям протекания процессов, которые весьма разнообразны, различают следующие виды коррозии (основные виды):

- Газовую коррозию - коррозию металлических материалов в атмосфере раскаленных газов;
- Атмосферную коррозию - коррозию металлических материалов в атмосфере влажосодержащих газов;
- Жидкостная коррозия - коррозию металлов в жидкостях (электролитах и не электролитах);
- Подземную коррозию - коррозию в почвах и грунтах;
- Структурную коррозию - коррозию металлических материалов в связи с неоднородностью их структуры;
- Биокоррозию - коррозию под влиянием микроорганизмов;
- Коррозию блуждающим и внешним током.

По характеру коррозионного разрушения различают:

- Общую коррозию (сплошную);
- Местную коррозию (коррозию отдельных участков металлических поверхностей).

Общая коррозия бывает:

- **равномерной** – протекает с одинаковой скоростью на всей поверхности металла;
- **неравномерной** протекающей с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла;
- **избирательной** (разрушается лишь одна структурная составляющая сплава, например, ферритная структурная составляющая чугуна).

Местная коррозия, бывает:

- **пятнами** (коррозия латуни в морской воде),
- **язвами** (коррозия стали в грунте),
- **точечной** (коррозия нержавеющей стали в морской воде),
- **межкристаллитной** (коррозия нержавеющей стали в кислых средах),
- **ножевой** (коррозия сварных швов).

Электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их электрохимического взаимодействия с окружающей, электролитически проводящей средой.

Электрохимическая коррозия имеет место в водных растворах, а так же в обыкновенной атмосфере, где имеется влага. Сущность ее в том, что ионы металла на поверхности детали, имея малую связь с глубинными ионами, легко отрываются от металла молекулами воды. Металл, потеряв часть положительно заряженных частиц, ионов, заряжается отрицательно за счет

избыточного количества оставшихся электронов. Одновременно слой воды, прилегающий к металлу, за счет ионов металла приобретает положительный заряд. Разность зарядов на границе металл – вода обуславливает скачок потенциала, который в процессе коррозии изменяется, увеличиваясь от растворения металла, и уменьшаясь от осаждения ионов из раствора на металле. Если количество ионов переходящих в раствор и осаждающихся на металле одинаково, то скорости растворения и осаждения металла равны и процесс коррозии (разрушения металла) не происходит. Этому соответствует равновесный потенциал.

Металлы, стандартный потенциал которых отрицательный – корродируют в воде, в которой растворен кислород тем активнее, чем отрицательнее значение электрохимического потенциала. Уходящие ионы металла, взаимодействуя с ионами, образуют гидроксиды, нерастворимые в воде, которые называют **ржавчиной**, а процесс их образования – **ржавлением**. В зависимости от структуры коррозия имеет разное проявление: при однородном металле – коррозия происходит равномерно по всей поверхности. При неоднородном металле – коррозия избирательная и называется точечной. Это явление наиболее опасно, так как приводит к быстрой порче всего изделия. Избирательная коррозия создает очаги концентрации напряжений, что содействует разрушению.

Растворение металла в электролите может идти по двум различным механизмам: химическому и электрохимическому.

Химический механизм реализуется в виде химической реакции, одинаково проходящей на всей поверхности металла без миграции свободных электронов в металле. Так растворяются, например, железо, хром и иные чистые металлы в водном растворе H_2SO_4 :



Электрохимический механизм растворения реализуется в виде двухстадийной реакции, протекающей с участием свободных электронов, причем ионизация атомов металла и восстановление окислителя коррозионной среды, проходят в двух различных актах, а их скорости зависят от величины электродного потенциала металла. Таким образом, при электрохимическом взаимодействии окислитель лишь заимствует валентные электроны у металла, но не вступает с ним в химическое взаимодействие.

Гетерогенность поверхности металла приводит к разделению ее на **анодные** - с более отрицательными значениями электродного потенциала (E_a) и **катодные** - с более положительными значениями электродного потенциала (E_k) участки. Степень гетерогенности поверхности металла характеризуются разностью электродных потенциалов анодных и катодных участков, то есть $E_k - E_a > 0$.

Процесс электрохимической коррозии термодинамически вероятен, если в коррозионной среде присутствует окислитель, электродный потенциал которого положительнее электродного потенциала металла.

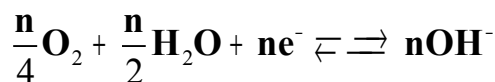
Электрохимическое растворение металла, идущее по гетерогенно-электрохимическому пути можно представить состоящим из трех основных процессов:

а) анодного процесса – образования гидратированных ионов металла в электролите и свободных электронов на анодных участках:

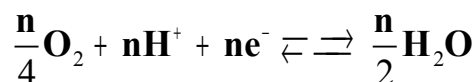


б) процесса перетока электронов в металле от анодных к катодным участкам и соответствующего перемещения ионов в электролите.

в) катодного процесса – присоединения (ассимиляции) электронов какими-либо молекулами или ионами раствора (деполяризаторами), способными восстанавливаться на катодных участках, например при участии кислорода в нейтральной или щелочной среде:



или в кислой среде:



Пассивация-это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металла, вызванное торможением анодного процесса.

К переходу в пассивное состояние склонны Fe, Cr, Ni, Ti, Al и многие другие металлы.

Как правило, пассивное состояние наступает при контакте металлов с сильными окислителями: кислородом, пероксидом водорода, ионами хромата CrO_4^{2-} , бихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и другими. Для титана это вода.

Химическая коррозия - самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их взаимодействия с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислителя - пространственно неразделенные процессы.

Химическая коррозия может происходить за счет взаимодействия металла с газовой средой при отсутствии влаги, при помещении металлических материалов в атмосферу раскаленных газов или в жидкость, не являющуюся электролитом (нефть, бензин и т.д.). Продуктом коррозии являются оксиды металла. Образуется пленка на поверхности металла толщиной в 1...2 периода кристаллической решетки. Этот слой изолирует металл от кислорода и препятствует дальнейшему окислению, защищает от электрохимической коррозии в воде.

Потери от коррозии

Коррозионные потери классифицируют как прямые и косвенные.

Прямые потери - стоимость замены конструкций, механизмов и их частей, пришедших в негодность вследствие коррозии.

К косвенным потерям относятся простой оборудования, потеря полезного продукта (течь продуктопроводов), потеря производительности оборудования, загрязнение полезного продукта, завышенные припуски при проектировании деталей (увеличение толщины изделия с припуском на коррозию). Косвенные потери оцениваются как превышающие прямые в два- три раза.

4.8.2 Скорость коррозии

Скоростью коррозии называется количество окисленного металла с единицы поверхности конструкции (детали) в течении определенного времени. Величина контролируемой поверхности принимается равной 1 м^2 , а продолжительность действия коррозии оценивается в течение срока равного году. Соответственно, размерность скорости коррозии будет: $\text{г}/(\text{м}^2 \text{ год})$.

$$V_{\text{кор}(\text{г}/(\text{мм год}))} = \frac{m}{S \tau}$$

Иногда в технической литературе приводится величина скорости коррозии металлов, измеряемая в $\text{мм}/\text{год}$. Следует отметить, что обе количественные характеристики скорости коррозии взаимосвязанны, то-есть зная одну можно рассчитать другую, пользуясь следующим соотношением:

$$V_{\text{кор}(\text{мм}/\text{год})} = \frac{V_{\text{кор}(\text{г}/(\text{мм год}))}}{\rho} = \frac{m}{S \tau \rho}$$

4.8.3 Защита от коррозии

1) Контролируемые и защитные атмосферы. В качестве защитных атмосфер используются газовые среды из технически чистого азота, гелия, аргона и других инертных газов. В ряде случаев для защиты металла от окисляющего действия газообразной среды используют вариант вакуумирования рабочего пространства промышленного агрегата, например нагревательной печи. Кроме вышеуказанных приемов защиты металлических материалов от окисления при высоких температурах, используют так называемые контролируемые атмосферы – газообразные смеси с контролируемым значение окислительного потенциала (содержания кислорода).

В промышленных условиях в качестве контролируемых атмосфер используются: азот и влажный водород (N_2+H_2/H_2O); азот, моно- и диоксид углерода (N_2+CO/CO_2); азот, влажный водород, моно- и диоксид углерода ($N_2+H_2/H_2O+CO/CO_2$); азот, моно- и диоксид углерода, метан, водород ($N_2, CO/CO_2, CH_4/H_2$); эндогаз (20%CO; 40% H_2 ; <1% CH_4 ; N_2 (ост.)); экзогаз (10%CO; 16% H_2 ; <0,05% CO_2 ; 1,5% CH_4 ; N_2 (ост.));

2) Легирование. При осуществлении легирования легирующие добавки вводят в защищаемый материал на этапе его выплавки, в результате чего происходит более или менее равномерное распределение последних в объеме защищаемого материала. Легирующие элементы создают защитную оксидную пленку на поверхности металла.

3) Поверхностное легирование (алитирование, термохромирование, силицирование). Поверхностное легирование – термодиффузионное насыщение легирующим элементом поверхности защищаемого металла. Метод позволяет существенно снизить расход легирующих элементов, повышающих коррозионную стойкость металла.

4) Неорганические неметаллические покрытия. К неорганическим неметаллическим покрытиям относятся силикатные (эмалевые), оксидные, фосфатные покрытия.

5) Применение устойчивых металлов и сплавов.

а) с повышенной термодинамической устойчивостью, например медь и сплавы на ее основе (латуни и бронзы), являющиеся достаточно устойчивыми в морской воде ($E^0_{Cu} = +0,35$ В);

б) склонные к пассивированию: алюминий ($E^0_{Al} = -1,67$ В), пассивирующийся в кислородосодержащих средах с образованием оксидной пленки из Al_2O_3 или $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (устойчив в средах с $pH = 3-9$); его коррозионная устойчивость понижается при наличии в нем катодных или анодных включений; титан ($E^0_{Ti} = -1,63$ В),обладающий склонностью к переходу в пассивное состояние в нейтральных и окислительных средах, например в морской воде; никель ($E^0_{Ni} = -0,25$ В), который в сильноокислительных средах пассивируется; устойчив в щелочах различных концентраций, в растворах многих солей, в атмосфере и в природных водах;

в) покрываемые защитными пленками вторичных, труднорастворимых продуктов коррозии (Zn в H_2O , Pb в сульфатных растворах).

6) Удаление из электролита деполяризатора-кислорода (деаэрация электролита, обескислороживание). Деаэрируют воду, используемую для охлаждения паровых котлов, турбин, систем охлаждения металлургических агрегатов, термических печей и т.д.

7) Введение в электролит различных добавок, замедляющих течение коррозии. Причина торможения коррозионного процесса в этом случае – торможение анодного процесса за счет введения в электролит веществ – пассиваторов (K_2CrO_4 , $NaNO_2$ и др.)

8) Создание на поверхности металлических материалов защитных металлических покрытий: (Zn-, Cd-, Ni-, Pb - покрытия на поверхности стальных изделий).

По способу защитного действия металлические покрытия делятся на катодные и анодные.

Катодные покрытия из Pb, Cu, Ni, созданные на поверхности стальных изделий, защищают последние чисто механически, т.к. величина их электродного потенциала больше, чем у стали ($E_n > E_{Fe}$). Поэтому главное, предъявляемое к ним требование - их сплошность и беспористость.

Анодные покрытия получают нанесением на стальные изделия Zn и Cd. Ввиду того, что $E_n < E_{Fe}$, такие покрытия защищают изделие электрохимически, участвуя в анодном процессе вместо защищаемого стального изделия.

9) Электрохимические способы защиты.

9.1) Катодная защита. Метод основывается на явлении катодной поляризации: защищаемое металлическое изделие (например, подземный продуктопровод) с помощью внешнего источника тока (катодной станции-выпрямителя) заполяризовывается до потенциала анода. В этом случае оба электрода – анод (металл) и катод (O_2 или H^+) достигают одного и того же значения электродного потенциала и коррозия становится термодинамически маловероятной.

9.2) Протекторная защита. Метод также основан на явлении катодной поляризации, но без участия внешнего источника электрического тока. В этом случае к защищаемой конструкции присоединяют металл (протектор) с меньшим, чем у защищаемого электродным потенциалом. Протектор, растворяясь в коррозионной среде, снабжает конструкцию электронами, катодно заполяризовывая ее. Протектор периодически возобновляется. В качестве протектора используют

магний цинк и их сплавы. Протекторная защита организуется тогда, когда получение энергии извне затруднено или экономически не целесообразно.

9.3) Анодная защита. Принцип анодной защиты состоит в том, что защищаемую конструкцию присоединяют к положительному полюсу внешнего источника тока, а вспомогательный электрод - к отрицательному. При этом происходит смещение электродного потенциала защищаемой конструкции в пассивную область.

4.9 Электролиз

Электролизом называется процесс разложения вещества электрическим током.

Катод – восстановитель, на нем происходит процесс приема электронов катионами металлов.

Анод – окислитель, на нем происходит процесс отдачи электронов анионами кислотных остатков или гидроксид-ионами.

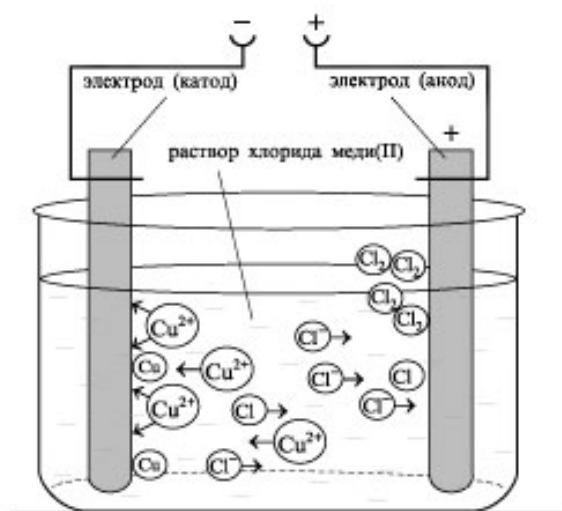
Сущность электролиза заключается в том, что при пропускании тока через раствор электролита (или расплавленный электролит) положительно заряженные ионы перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду. Достигнув электродов, ионы разряжаются, в результате чего у электродов выделяются составные части растворенного электролита или водород и кислород из воды.

Величина электродвижущей силы ГЭ, в котором должна протекать интересующая нас ОВР, по своей сути тоже является термодинамической функцией, она связана с изменением энергии Гиббса соотношением:

$$E = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

где n – наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов в полуреакциях окисления и восстановления (анодных и катодных процессов).

Технически электролиз проводят в приборах или установках, называемых электролизерами. Их основным конструктивным элементом являются электроды, соединенные с полюсами источника постоянного электрического тока.



Электролиз раствора хлорида меди(II)

Так же как и в ГЭ, катодные процессы носят восстановительный характер, а анодные – окислительный. Для того, чтобы на катоде мог идти процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления, первый присоединяют к отрицательному полюсу, а второй – к положительному.

Для перевода различных ионов в нейтральные атомы или группы атомов требуется различное напряжение электрического тока. Одни ионы легче теряют свои заряды, другие

труднее. Степень легкости, с которой разряжаются (присоединяют электроны) ионы металлов, определяется положением металлов в ряду напряжений. Чем левее стоит металл в ряду напряжений, тем больше его отрицательный потенциал (или меньше положительный потенциал), тем труднее при прочих равных условиях разряжаются его ионы (легче всего разряжаются ионы Au^{3+} , Ag^+ ; труднее всего Li^+ , Rb^+ , K^+).

Если в растворе одновременно находятся ионы нескольких металлов, то в первую очередь разряжаются ионы того металла, у которого отрицательный потенциал меньше (или положительный – больше). Например, из раствора, содержащего ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , сперва выделяется металлическая медь. Но величина потенциала металла зависит также и от концентрации его ионов в растворе; точно также изменяется и легкость разряда ионов каждого металла в зависимости от их концентрации: увеличение концентрации облегчает разряд ионов, уменьшение – затрудняет. Поэтому при электролизе раствора, содержащего ионы нескольких металлов может случиться, что выделение более активного металла будет происходить раньше, чем выделение менее активного (если концентрация ионов первого металла значительна, а второго – очень мала).

В водных растворах солей, кроме ионов соли, всегда имеются еще и ионы воды (H^+ и OH^-). Из них ионы водорода будут разряжаться легче, чем ионы всех металлов, предшествующих водороду в ряду напряжений. Однако ввиду ничтожной концентрации водородных ионов при электролизе всех солей, кроме солей наиболее активных металлов, у катода происходит выделение металла, а не водорода. Только при электролизе солей натрия, кальция и других металлов до алюминия включительно разряжаются ионы водорода и выделяется водород.

У анода могут разряжаться или ионы кислотных остатков или гидроксильные ионы воды. Если ионы кислотных остатков не содержат кислорода (Cl^- , S^{2-} , CN^- и др.), то обычно разряжаются именно эти ионы, а не гидроксильные, которые теряют свой заряд значительно труднее, и у анода выделяются Cl_2 , S и т.д. Наоборот, если электролизу подвергается соль кислородсодержащей кислоты или сама кислота, то разряжаются гидроксильные ионы, а не ионы кислородных остатков.

Для выбора наиболее вероятного процесса на катоде и аноде при электролизе растворов с использованием инертного (нерастворимого) анода (например, графита, угля, платины, иридия) используют следующие правила.

1. На аноде образуются:

- а) при электролизе растворов, содержащих анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , OH^- , – O_2 ;
- б) при окислении анионов Cl^- , Br^- , I^- – соответственно Cl_2 , Br_2 , I_2 .

2. На катоде образуются:

- а) при электролизе растворов, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений левее Al^{3+} , – H_2 ;
- б) если ионы расположены в ряду напряжений правее водорода – металлы;
- в) если ионы расположены в ряду напряжений между Al^{3+} и H^+ , то на катоде могут протекать конкурирующие процессы – восстановление как металлов, так и водорода;
- г) если водный раствор содержит катионы различных металлов, то их восстановление протекает в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала (справа налево по ряду напряжений металлов).

В случае использования активного (растворимого) анода (из меди, серебра, цинка, никеля, кадмия) анод сам подвергается окислению (растворяется) и на катоде кроме катионов металла соли и ионов водорода восстанавливаются катионы металла, полученные при растворении анода.

Восстановительные свойства металлов удобно сравнивать, используя электрохимический ряд напряжений, в который включен и водород. Восстановительная способность элементов в этом ряду уменьшается слева направо, в этом же направлении увеличивается окислительная способность соответствующих катионов.



4.10 Электролиз расплавов и растворов. Примеры

Электрод представляет собой сложную многокомпонентную систему, и при прохождении тока через него можно ожидать участия в реакции каждого из веществ, его составляющих. Поэтому при электролизе могут протекать одновременно разнообразные процессы, как электродные полуреакции, так и вторичные химические превращения частиц, образующихся на электроде, при их взаимодействии с растворителем, материалом электрода и т.д.

2.1. Электролиз расплавов

Электролиз расплавов солей:

Электролиз расплава бромида натрия.

Последовательность действий	Выполнение действий
1. Составить уравнение диссоциации соли	$\text{NaBr} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Br}^-$
2. Показать перемещение ионов к соответствующим электродам	K^- : Na^+ , катод A^+ : Br^- анод
3. Составить схемы процессов восстановления и окисления	K^- : $\text{Na}^+ + 1e = \text{Na}^0$ (восстановление), A^+ : $\text{Br}^- - 1e = \text{Br}^0$, $2\text{Br}^0 = \text{Br}_2$ или $2\text{Br}^- - 2e = \text{Br}_2^0$ (окисление)
4. Составить уравнение электролиза расплава соли	$2\text{NaBr} = 2\text{Na} + \text{Br}_2$

Электролиз расплава сульфата натрия.

Последовательность действий	Выполнение действий
1. Составить уравнение диссоциации соли	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
2. Показать перемещение ионов к соответствующим электродам	К ⁻ : Na^+ , катод А ⁺ : SO_4^{2-} анод
3. Составить схемы процессов восстановления и окисления	К ⁻ : $\text{Na}^+ + 1e = \text{Na}^0$, А ⁺ : $2\text{SO}_4^{2-} - 4e = 2\text{SO}_3\uparrow + \text{O}_2\uparrow$
4. Составить уравнение электролиза расплава соли	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4\text{Na} + 2\text{SO}_3\uparrow + \text{O}_2\uparrow$

Электролиз расплавов щелочей.

Электролиз расплава гидроксида натрия.

Последовательность действий	Выполнение действий
1. Составить уравнение диссоциации щелочи	$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
2. Показать перемещение ионов к соответствующим электродам	К ⁻ : Na^+ , катод А ⁺ : OH^- анод
3. Составить схемы процессов восстановления и окисления	К ⁻ : $\text{Na}^+ + 1e = \text{Na}^0$, А ⁺ : $4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$
4. Составить уравнение электролиза расплава щелочи	$4\text{NaOH} = 4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$

2.2. Электролиз растворов

Рассмотрим прежде всего водные растворы. Водные растворы (а не какие-нибудь другие) рассматриваются потому, что мы живем, в сущности, на берегу водного океана, и наиболее технически и жизненно важным растворителем для человечества является именно вода. Разумеется, выводы, которые мы постараемся сделать для водных растворов, будут качественно справедливы и для других полярных растворителей. Что же касается неполярных растворителей, то в них диссоциация невозможна и, значит, не может быть и речи об электролизе (поскольку нельзя пропускать ток через непроводящую среду).

Как уже было отмечено, характер химических превращений при электролизе достаточно сложен. К сожалению, невозможно построить какой-либо простой алгоритм, позволяющий по формульному составу электролита написать электронные уравнения электродных процессов и определить продукты электролиза его водного раствора. Поэтому мы ограничимся описанием процессов, которые представляют какой-либо технологический интерес. При этом первоначально будут рассматриваться только реакции, протекающие на т.н. инертных анодах, изготовленных из графита или благородного металла (например, платины), и на катодах не ртутной природы, т.е. сделанных из чего угодно, кроме ртути.

Электролиз водного раствора хлорида натрия с использованием инертных электродов.

Последовательность действий	Выполнение действий
1. Составить уравнение диссоциации соли	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
2. Выбрать ионы, которые будут разряжаться на электродах (согласно правилу (см. выше))	Ионы натрия в растворе не восстанавливаются, поэтому идет восстановление воды. Ионы хлора окисляются
3. Составить схемы процессов восстановления и окисления	К ⁻ : $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$, А ⁺ : $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2\uparrow$
4. Составить уравнение электролиза водного раствора соли	$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$

Электролиз водного раствора сульфата меди(II) с использованием инертных электродов.

Последовательность действий	Выполнение действий
1. Составить уравнение диссоциации соли	$\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
2. Выбрать ионы, которые будут разряжаться на электродах	На катоде восстанавливаются ионы меди. На аноде в водном растворе сульфат-ионы не окисляются, поэтому окисляется вода
3. Составить схемы процессов восстановления и окисления	К ⁻ : $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$, А ⁺ : $2\text{H}_2\text{O} - 4e = 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$
4. Составить уравнение электролиза водного раствора соли	$2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu} + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Электролиз водного раствора щелочи:

Электролиза водного раствора гидроксида натрия.

Последовательность действий	Выполнение действий
1. Составить уравнение диссоциации щелочи	$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
2. Выбрать ионы, которые будут разряжаться на электродах	Ионы натрия не могут восстанавливаться, поэтому на катоде идет восстановление воды. На аноде окисляются гидроксид-ионы
3. Составить схемы процессов восстановления и окисления	К ⁻ : $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$, А ⁺ : $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
4. Составить уравнение электролиза водного раствора щелочи	$2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$, т. е. электролиз водного раствора щелочи сводится к электролизу воды

Электролиз раствора хлорида никеля NiCl_2

Раствор содержит ионы Ni^{2+} и Cl^- , а также в ничтожной концентрации ионы H^+ и OH^- . При пропускании тока ионы Ni^{2+} перемещаются к катоду, а ионы Cl^- – к аноду. Принимая от катода по два электрона, ионы Ni^{2+} превращаются в нейтральные атомы, выделяющиеся из раствора. Катод постепенно покрывается никелем.

Ионы хлора, достигая анода, отдают ему электроны и превращаются в атомы хлора, которые, соединяясь попарно, образуют молекулы хлора. У анода выделяется хлор.

Таким образом, у катода происходит процесс восстановления, у анода – процесс окисления.

Электролиз раствора йодида калия KI

Йодид калия находится в растворе в виде ионов K^+ и I^- . При пропускании тока ионы K^+ передвигаются к катоду, ионы I^- – к аноду. Но так как калий стоит в ряду напряжений гораздо левее водорода, то у катода разряжаются не ионы калия, а водородные ионы воды. Образующиеся при этом атомы водорода соединяются в молекулы H_2 , и таким образом у катода выделяется водород.

По мере разряда ионов водорода диссоциируют все новые молекулы воды, вследствие чего у катода накапливаются гидроксильные ионы (освобождающиеся из молекулы воды), а также ионы K^+ , непрерывно перемещающиеся к катоду. Образуется раствор KOH.

У анода происходит выделение йода, т. к. ионы I^- разряжаются легче, чем гидроксильные ионы воды.

Электролиз раствора сульфата калия

Раствор содержит ионы K^+ , SO_4^{2-} и ионы H^+ и OH^- из воды. Так как ионы K^+ разряжаются труднее, чем ионы H^+ , а ионы SO_4^{2-} , чем ионы OH^- , то при пропускании электрического тока у катода будут разряжаться ионы водорода, у анода - гидроксильные группы, то есть фактически будет происходить электролиз воды. В то же время вследствие разряда водородных и гидроксильных ионов воды и непрерывного перемещения ионов K^+ к катоду, а ионов SO_4^{2-} к аноду, у катода образуется раствор щелочи (KOH), а у анода – раствор серной кислоты.

Электролиз раствора сульфата меди при медном аноде

Особым образом протекает электролиз, когда анод сделан из того же металла, соль которого находится в растворе. В этом случае никакие ионы не разряжаются у анода, но сам анод постепенно растворяется, посылая в раствор ионы и отдавая электроны источнику тока.

Весь процесс сводится к выделению меди на катоде и постепенному растворению анода. Количество $CuSO_4$ в растворе остается неизменным.

4.11 Законы Фарадея

Количественные законы электролиза, открытые М. Фарадеем (1833 – 34), выражают связь между количеством прошедшего через электролит электричества, массой и химической природой (через химические эквиваленты) веществ, претерпевших превращение на электродах.

1. Массы m превращенных веществ выделяемых при электролизе вещества пропорциональны количеству протекшего через раствор электричества q , прошедшего через электролит, и практически не зависят от других факторов.

2. Массы различных веществ, превращенных в результате прохождения через электролит одного и того же количества электричества, пропорциональны химическим эквивалентам $\mathcal{E}$ этих веществ.

Из второго закона следует, что для выделения электрическим током 1 г-экв. различных веществ необходимо одно и то же количество электричества, называемое числом Фарадея F . Для выделения из раствора электролита одного грамм-эквивалента любого вещества нужно пропустить через раствор 96500 кулонов электричества.

Математически законы Фарадея можно записать в виде одного уравнения:

$$m = (\mathcal{E}/F) q = kq$$

(коэффициент $k = \mathcal{E}/F$ называется электрохимическим эквивалентом).

Оба закона Фарадея абсолютно точны, если ионами электролита переносится всё прошедшее через него количество электричества. Наблюдаемые в некоторых случаях отклонения от этих законов могут быть связаны с неучтенными побочными электрохимическими реакциями (например, выделение газообразного водорода при электроосаждении некоторых металлов) или с частичной электронной проводимостью (например, при электролизе некоторых расплавов).

Другая форма записи закона Фарадея:

$$m = \frac{M}{nF} It$$

$$m_{(x)} = ((I \cdot t) / F) \cdot (M_{(x)} / n)$$

где m - количество восстановленного или окисленного вещества (г);

- I - сила пропускаемого тока (А);
- t - время электролиза (с);
- M - молярная масса (г/моль);
- n - число приобретенных или отданных в окислительно-восстановительных реакциях электронов;
- F - постоянная Фарадея (96500 кл/моль).

Исходя из этой формулы, можно производить ряд расчетов, связанных с процессом электролиза, например:

- вычислять количества веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;
- находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
- устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

4.12 Практическое применение электролиза

Электролиз расплавов используют для получения некоторых металлов (лития, натрия, магния, кальция и алюминия) и свободного фтора. С помощью электролиза водных растворов получают некоторые металлы (алюминий, олово, свинец, натрий, цинк, кадмий, серебро, золото), неметаллы (водород и хлор) и различные сложные вещества (едкий натр, гипохлорит натрия, хлорат натрия, пероксид водорода, перманганат калия и др.).

Электролиз водных растворов позволяет также очищать некоторые технические металлы, изготавливая из них аноды, которые затем растворяются, с последующим катодным осаждением чистого металла. Такому электролитическому рафинированию подвергаются медь, никель, олово (при вторичной переработке консервных банок) и свинец.

Процесс электролитического нанесения тонких металлических покрытий на другие металлы (гальваностегия) может реализовываться как из водных, так и из неводных растворов. При этом назначение гальванических покрытий весьма многообразно. Так, защитно-декоративные покрытия защищают основной металл от коррозионного и эрозийного воздействия окружающей среды, и придают поверхности металла определенный внешний вид (блеск, окраску и т.п.).

Функциональное покрытие может служить отражающей поверхностью, токонесущим участком (в печатных платах), магнитным слоем, поверхностью с заданными фрикционными свойствами (в подшипнике скольжения) и т.д. Наиболее широко используют цинкование, никелирование, хромирование, оловянирование и меднение (из водных растворов) и алюминирование (из неводных).

С помощью электролиза водных растворов осуществляют также получение точных металлических копий с рельефных предметов (гальванопластика), очистку поверхности металла от окалина или ржавчины (электрохимическое травление), выравнивание и сглаживание металлических поверхностей (электрополирование), придание металлическим изделиям нужных форм и размеров (электрохимическая размерная обработка), нанесение оксидной пленки на поверхность металла (анодирование) и другие широко используемые в различных отраслях промышленности технологические процессы.