

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**  
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Кафедра инженерной экологии и химии**

**В.А. Халецкий, С.В. Басов, Э.А. Тур**

**Адаптированный конспект лекций  
по дисциплине**

**«ХИМИЯ»**

**для иностранных студентов  
технических специальностей**



Брест 2013

УДК 54  
ББК 24.1я73  
X 17

Рецензенты: доктор педагогических наук, профессор,  
профессор кафедры химии учреждения образования  
«Витебский государственный университет  
имени П. М. Машерова» **Е. Я. Аршанский**,

кандидат технических наук, доцент, зав. кафедрой химии  
учреждения образования «Брестский государственный  
университет имени А. С. Пушкина» **Н. С. Ступень**.

**X 17 Халецкий В.А.** Адаптированный конспект лекций по дисциплине  
«Химия» для иностранных студентов технических специальностей /  
В. А. Халецкий, С. В. Басов, Э. А. Тур – Брест: БрГТУ, 2013. – 110 с.

**ISBN 978-985-493-270-5**

Адаптированный конспект лекций по дисциплине «Химия» предназначен для иностранных студентов технических специальностей, обучающихся в учреждении образования «Брестский государственный технический университет».

В конспекте изложены основные разделы курса в соответствии с требованиями учебных программ по дисциплине «Химия» и образовательных стандартов. Названия разделов конспекта продублированы на английском, туркменском и китайском языках.

УДК 54  
ББК 24.1я73

**ISBN 978-985-493-270-5**

© Халецкий В.А., 2013  
© Басов С.В., 2013  
© Тур Э.А., 2013  
© Издательство БрГТУ, 2013

Химия является фундаментальной естественнонаучной дисциплиной, развитие которой в значительной степени определяет материальные достижения современной цивилизации. Химия изучает основные закономерности протекания химических процессов, их направление и скорость; строение, свойства и методы синтеза различных веществ. Поэтому создание и применение новых конструкционных материалов, разработка современных ресурсосберегающих и безотходных технологий, освоение возобновляемых источников энергии невозможно без глубоких химических знаний.

Адаптированный конспект лекций предназначен для иностранных студентов технических специальностей, обучающихся в учреждении образования «Брестский государственный технический университет». Разделы 1-6, 8-13 и 15 (кроме глав 5.2, 5.3.3 и 10.7) написаны В.А. Халецким, раздел 14, а также главы 5.2, 5.3.3 и 10.7 написаны С.В. Басовым, раздел 7 написан Э.А. Тур.

---

**НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**  
**NOMENCLATURE OF INORGANIC COMPOUNDS**  
**ORGANIKI DÄL BIRLEŞMELERIN NOMENGLATURASY**

**1**

**无机化合物的命名法**

---

В основу современной номенклатуры неорганических веществ положен их *состав*. Именно состав, как главный признак первичной идентификации веществ, является универсальной и постоянной основой номенклатуры, применимой в химической теории и практике.

Химическая номенклатура складывается из *формул* (изображения состава веществ с помощью символов химических элементов, числовых индексов и других знаков) и *названий* (изображения состава вещества с помощью слова или группы слов). Переход от химических формул к названиям (и наоборот) определяется системой номенклатурных правил.

Ниже описаны основные правила IUPAC и приведены примеры формул и рекомендуемых к применению названий для химических элементов и всех типов веществ, встречающихся в курсе общей химии.

**1.1 Химические элементы**

В 1813-1814 гг. шведский химик Йенс Якоб Берцелиус предложил в качестве *символов* химических элементов использовать первую букву их названий на латинском языке, а в случае совпадения первых букв - использовать и вторую букву. Так, например, кислород обозначается символом O (Oxygenium), углерод – C (Carboneum), а символ химического элемента кальция уже содержит две буквы – Ca (Calcium). Символы и наименования всех химических элементов можно найти в периодической таблице.

Для некоторых химических элементов, в основном известных с древнейших времен, наряду с латинскими названиями сохраняются и *национальные названия* (например, Cu – Cuprum, по-русски – медь; Na - Natrium, по-русски – натрий, по-английски – Sodium). В русском языке национальные названия сохраняются для сурьмы, меди, серебра, серы, золота, углерода, железа, свинца, олова и некоторых других элементов.

По традиции *произношение символов* шести химических элементов проводится в соответствии с латинским написанием (С – це; Н – аш; S – эс; N – эн; O – о; P – пэ), десяти элементов – по полным латинским названиям (Ag – аргентум; Hg – гидраргирум; As – арсеникум; Pb – плюмбум; Au – аурум; Sb – стибийум; Cu – купрум; Si – силицийум; Fe – феррум; Sn – станнум), а произношение остальных элементов соответствует их русским названиям, например: Al – алюминий; Br – бром; Ca – кальций; K – калий; Se – селен.

Правилами IUPAC одобрены следующие названия групп элементов периодической системы:

- щелочные металлы – все s-элементы IA-группы;
- щелочноземельные металлы – s-элементы IIA-группы: Ca, Sr, Ba, Ra;
- халькогены – элементы VIA-группы;
- галогены – элементы VIIA-группы;
- благородные газы – элементы VIIIA-группы (название "инертные газы" устарело после получения соединений этих элементов);
- лантаноиды (или лантаниды) – f-элементы шестого периода;
- актиноиды (или актиниды) – f-элементы седьмого периода;
- редкоземельные металлы – элементы IIIB-группы (Sc, Y и лантаноиды).

Применяются иногда и другие *общие названия элементов в группах*, например, семейство железа (Fe, Co, Ni); семейство платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Переходными элементами называются все элементы групп B (побочных подгрупп).

Кроме того IUPAC утвердил наименования для новых трансурановых элементов: Rf – резерфордий (элемент № 104), Db – дубний (элемент № 105), Sg – сиборгий (элемент № 106), Bh – борий (элемент № 107), Hs – гассий (элемент № 108), Mt – мейтнерий (элемент № 109), Ds – дармштадтий (элемент № 110), Rg – рентгений (элемент № 111), Cn – коперникий (элемент № 112), Fl – флёрвий (элемент № 114), Lv – ливерморий (элемент № 116).

## 1.2 Простые вещества

*Формула* простого (одноэлементного) вещества записывается символом соответствующего элемента с указанием числа атомов в формульной единице (цифра 1 опускается): Na, Fe, Al, As, Se, Kr, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, S<sub>8</sub>, C<sub>60</sub>. Числовые индексы в формулах многоатомных веществ читаются как количественные числительные в именительном падеже: Br<sub>2</sub> – бром-два, P<sub>4</sub> – пэ-четыре, S<sub>8</sub> – эс-восемь, C<sub>60</sub> – це-шестьдесят.

*Название* простого вещества совпадает, как правило, с названием соответствующего элемента: Na – натрий; Si – кремний; Cl<sub>2</sub> – хлор; N<sub>2</sub> – азот.

Для различения одноатомных и многоатомных простых веществ одного элемента в систематических названиях можно использовать числовые приставки: 1 - моно; 2 - ди; 3 - три; 4 - тетра; 5 - пента; 6 - гекса; 7 - гепта; 8 - окта; 9 - нона; 10 - дека; 11 - ундека; 12 - додека. Числа более двенадцати указываются в названиях как таковые, например, C<sub>60</sub> - 60-углерод. Неопределенное число *n* обозначается в названиях приставкой *поли-*, например, Se<sub>n</sub> . полиселен. Приставка *моно-* (один) обычно не используется, исключение составляют те случаи, когда данное вещество при нормальных условиях не существует в монокристаллическом состоянии. Например, H – моноводород, но He – гелий.

Аллотропные модификации простого вещества, как правило, имеют названия того элемента, из которого они образованы. При обозначении модификации используют греческие буквы:  $\alpha$  (альфа),  $\beta$  (бэта),  $\gamma$  (гамма), например,  $\alpha$ -селен,  $\beta$ -селен. Для распространенных простых веществ чаще используют традиционные и специальные названия:  $O_2$  – молекулярный кислород или просто кислород;  $O_3$  – озон;  $P_4$  – белый фосфор;  $P_n$  – красный фосфор;  $S_8$  – кристаллическая сера;  $S_n$  – аморфная сера. Аллотропные модификации углерода называются алмаз, графит, карбин и фуллерены.

### 1.3 Катионы и анионы

Названия простых катионов совпадают с названиями тех элементов, от которых они образованы. Обычно к названию элемента добавляют слово "катион" или "ион", например:  $Li^+$  – ион лития. Для катионов элементов, у которых возможны различные степени окисления, обычно указывается степень окисления элемента римскими цифрами в круглых скобках после названия катиона, например,  $Fe^{2+}$  – катион железа (II). Единственно возможная степень окисления не указывается, но подразумевается, например,  $Ca^{2+}$  – катион кальция.

Многоатомные катионы, которые получают при добавлении к нейтральной молекуле одного или большего числа ионов водорода, называют добавляя суффикс *-оний* к названию нейтральной молекулы или корню элемента:  $NH_4^+$  – аммоний,  $PH_4^+$  – фосфоний и др. Ион  $H_3O^+$  называют гидроксоний-ионом. Катионы металлов, связанные с ионами  $OH^-$ , называют, добавляя к названию металла приставку *гидроксо-*:  $AlOH^{2+}$  – катион гидроксиалюминия,  $FeOH^+$  – катион гидроксожелеза (II). Соли, содержащие гидроксокатионы, называются *основными*.

Для построения систематических названий *одноэлементных анионов* используются корни (иногда усеченные) русских или латинских наименований элементов с добавлением суффикса *-ид* и слова *ион* (через дефис), например,  $Cl^-$  – хлорид-ион. Для одноэлементных многоатомных анионов в названии указывают число атомов с помощью числовых приставок:  $I_3^-$  – трийодид-ион. Некоторые одноэлементные анионы сохраняют тривиальные названия, например,  $O_3^{2-}$  – озонид-ион,  $O_2^{2-}$  – пероксид-ион,  $N_3^-$  – азид-ион и др.

Названия *многоэлементных анионов*, как правило, имеют суффикс *-ат*. Следует обратить внимание на то, что для наименования ряда анионов применяют корни латинских названий элементов, например:  $FeO_4^{2-}$  – феррат,  $MnO_4^{2-}$  – манганат,  $AsO_4^-$  – арсенат и др.

Иногда для низших степеней окисления элементов употребляются названия анионов с суффиксом *-ит*:  $SO_3^{2-}$  – сульфит,  $NO_2^-$  – нитрит и др.

На наличие в составе аниона атома водорода указывает приставка *гидро-*:  $HCO_3^-$  – гидрокарбонат-ион,  $HSO_3^-$  – гидросульфит-ион и др. Соли, которые содержат такой анион называются *кислыми*.

Для некоторых кислородсодержащих кислот и их анионов в русскоязычной номенклатуре используются традиционные (тривиальные) названия.

Названия наиболее распространенных кислот и их анионов приведены в таблице 1.1.

Существует немногочисленная группа многоэлементных анионов, имеющих окончание *-ид*, например,  $CN^-$  – цианид,  $OH^-$  – гидроксид. Следует под-

черкнуть, что ион  $\text{OH}^-$  не называют гидроксидом, это название оставляют за нейтральной или положительно заряженной группой  $\text{OH}$  вне зависимости от того свободна она или является заместителем.

#### 1.4 Сложные вещества

В формуле сложного вещества на первом месте слева записывают обозначение электроположительной составляющей (реального или условного катиона), а за ним - обозначение электроотрицательной составляющей (реального или условного аниона), например:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Исключения составляют соединения азота с водородом, написание формул которых традиционно обратное:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

При наличии в веществе двух химически разных катионов и/или анионов их расставляют либо слева направо по периоду (вне зависимости от номера периода), либо снизу вверх по группе; у сложных составляющих принимают во внимание первые (слева) элементы их формул, например:  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{Cl})\text{F}$ ,  $\text{KMgCl}_3$ . Символы атомов одного элемента в разных степенях окисления перечисляются по мере повышения последней:  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ .

Названия сложных веществ состоят из двух слов: одно из них указывает на принадлежность данного соединения к определенному классу или роду, другое – к какому виду принадлежит данный представитель рода (например, серная кислота).

В технической литературе и лабораторно-заводской практике часто применяют тривиальные названия, например, сода, едкий натр, жженка, медный купорос, соляная кислота и др. Кроме того, в химических текстах иногда приводят *минералогические названия* веществ, например, кварц, апатит, пирит, цинковая обманка и др. Таким образом, одно и то же химическое вещество может иметь несколько названий. Например,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  - карбамид, мочевины;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – натрий-карбонат или карбонат натрия, сода стиральная, сода бельевая, сода безводная, сода кальцинированная, трона.

Тривиальные названия часто используются для наименования торговых препаратов, так, к примеру, на фармацевтическом рынке аспирин (ацетилсалициловая кислота) выпускается более чем под 250 наименованиями. Однако, тривиальные названия, используемые в технике и в быту, не принято употреблять в международной химической практике, в том числе и при составлении баз данных на электронных носителях.

Относительно чтения названий сложных веществ на русском языке в настоящее время вопрос пока не решен однозначно. Традиционно предлагается читать формулы, называя вначале условное обозначение электроотрицательной составляющей (аниона) в именительном падеже, а затем - обозначение электроположительной составляющей (катиона) в родительном падеже, например,  $\text{NaCl}$  - хлорид натрия.

Существует и другой подход к чтению названий сложных веществ: сначала называется электроположительная часть (катион), затем электроотрицательная (анион). Таким образом, формулы неорганических соединений читают, начиная с катиона, так, как они записаны, например,  $\text{NaCl}$  - натрий-хлорид. При этом дефис для разделения слов в названии может использоваться, либо нет. Такая форма чтения отвечает рекомендациям ИЮПАК, широко используется в русскоязычных каталогах, словарях и справочниках разного рода, в ме-

дицинской и фармацевтической литературе. На сегодняшний день оба подхода к чтению формул являются равноправными! Таким образом, независимо от того, как будет названо соединение, например,  $\text{CuSO}_4$  - сульфат меди(II) или медь(II)-сульфат, оба названия являются правильными, т.к. адекватно описывают состав соединения.

Таблица 1.1 Номенклатура основных кислот

Кислота	Название кислоты	Анион	Название аниона
HCl	соляная (хлороводородная)	$\text{Cl}^-$	хлорид
$\text{HClO}_4$	хлорная	$\text{ClO}_4^-$	перхлорат
HF	плавиковая (фтороводородная)	$\text{F}^-$	фторид
HBr	бромоводородная	$\text{Br}^-$	бромид
HI	иодоводородная	$\text{I}^-$	йодид
$\text{HNO}_3$	азотная	$\text{NO}_3^-$	нитрат
$\text{HNO}_2$	азотистая*	$\text{NO}_2^-$	нитрит
$\text{H}_2\text{SO}_4$	серная	$\text{HSO}_4^-$ $\text{SO}_4^{2-}$	гидросульфат сульфат
$\text{H}_2\text{SO}_3$	сернистая	$\text{HSO}_3^-$ $\text{SO}_3^{2-}$	гидросульфит сульфит
$\text{H}_2\text{S}$	сероводородная	$\text{HS}^-$ $\text{S}^{2-}$	гидросульфид сульфид
$\text{H}_2\text{CO}_3$	угольная**	$\text{HCO}_3^-$ $\text{CO}_3^{2-}$	гидрокарбонат карбонат
HCN	синильная (циановодородная)	$\text{CN}^-$	цианид
HCNS	родановодородная	$\text{CNS}^-$	роданид
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	кремниевая***	$\text{SiO}_3^{2-}$	силикат
$\text{H}_3\text{PO}_4$	фосфорная (ортофосфорная)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{HPO}_4^{2-}$ $\text{PO}_4^{3-}$	дигидрофосфат гидрофосфат фосфат
$\text{HPO}_3$	метафосфорная	$\text{PO}_3^-$	метафосфат фосфит
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	хромовая*	$\text{CrO}_4^{2-}$	хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	дихромовая*	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	дихромат
$\text{HMnO}_4$	марганцевая*	$\text{MnO}_4^-$	перманганат
HCOOH	муравьиная	$\text{HCOO}^-$	формиат
$\text{CH}_3\text{COOH}$	уксусная	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	ацетат

Примечание: \* – кислота существует только в разбавленных растворах; \*\* – кислота разлагается на углекислый газ и воду; \*\*\* – формула не отражает реальное строение молекулы кислоты.

Рассмотрим отдельные примеры названий сложных веществ.

*Гидриды* – это бинарные соединения химических элементов (чаще металлов) с водородом. Их называют, добавляя к названию катиона слово "гидрид", например NaH – гидрид натрия или натрий-гидрид.

Названия соединений более электроотрицательных элементов с водородом необходимо строить, рассматривая водород как катион, например: H<sub>2</sub>S - сульфид водорода или водород-сульфид. Но для многих широко известных веществ используются *специальные названия*: HF - фтороводород, HCl - хлороводород, HBr - бромоводород, HI - йодоводород, HCN - циановодород, H<sub>2</sub>O - вода, H<sub>2</sub>S - сероводород, H<sub>2</sub>Se - селеноводород, NH<sub>3</sub> - аммиак, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - гидразин, NH<sub>2</sub>OH - гидроксилламин, AsH<sub>3</sub> - арсин, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> - диборан, SiH<sub>4</sub> - силан и др.

*Оксиды и гидроксиды* называют, добавляя к названию катиона слова "оксид" или "гидроксид", например, CaO - оксид кальция или кальций-оксид, Al(OH)<sub>3</sub> -гидроксид алюминия или алюминий-гидроксид. В ряде случаев числовыми приставками в названиях указывают на число атомов кислорода в оксиде или римскими цифрами в круглых скобках на степень окисления катиона: CO<sub>2</sub> - диоксид углерода, оксид углерода (IV) или углерод (IV)-оксид. Числовая приставка *моно-* при этом обычно опускается. Следует обратить внимание на то, что такие групповые названия, как окись, закись, гидроокись, являются устаревшими и в современной химической литературе не употребляются, хотя с ними можно встретиться при чтении учебников и учебных пособий, изданных в середине XX века и ранее. Гидроксиды металлов в степени окисления +3, содержащие одновременно анионы O<sup>2-</sup> и OH<sup>-</sup>, традиционно называют метагидроксидами, например, FeO(OH) — метагидроксид железа или железометагидроксид.

Названия *кислот* часто являются традиционными и состоят из собственно названия кислоты и слова "кислота". Названия бескислородных кислот получают добавляя окончание *-оводородная* к корню названия неметалла: H<sub>2</sub>S - сероводородная кислота. Названия кислородсодержащих кислот чаще всего тривиальные: HNO<sub>3</sub> - азотная кислота. Напомним, что количество атомов водорода в молекуле кислоты, способных к замещению на металл, называют ее *основностью*. Так, азотная кислота HNO<sub>3</sub> - одноосновная, сероводородная H<sub>2</sub>S - двухосновная, ортофосфорная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - трехосновная.

Названия *солей*, как уже отмечалось, состоят из названий катиона и аниона, при этом также могут использоваться числовые приставки, но на практике это делается крайне редко, например: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - алюминиевая соль серной кислоты, диалюминий-трисульфат, алюминий (Ш)-сульфат или сульфат алюминия (III).

В формуле *гидрата* между формулами безводного вещества и воды ставится соединительная точка. Название гидрата складывается из группового слова *гидрат* с указанием числа молекул воды и названия безводного вещества (в родительном падеже). Примеры:

NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O - (моно)гидрат аммиака,

CO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O - (моно)гидрат диоксида углерода,

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O - тетрагидрат нитрата кальция,

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O - декагидрат карбоната натрия.

В химии часто используются специальные названия для обозначения *смесей веществ*. Например, распространенным названием многих растворов яв-



ляется "вода": *баритовая вода* - насыщенный водный раствор гидроксида бария  $Ba(OH)_2$ ; *известковая вода* - насыщенный водный раствор гидроксида кальция или гашеной извести  $Ca(OH)_2$ ; *бромная вода* - водный раствор брома (содержит  $HBrO$  и  $HBr$ ); *хлорная вода* — водный раствор хлора (содержит  $HOCl$  и  $HCl$ ); *жавелевая вода* — водный раствор едкого кали  $KOH$ , насыщенный хлором (содержит  $KClO$  и  $KCl$ ); *лабарракова вода* — водный раствор едкого натра  $NaOH$ , насыщенный хлором (содержит  $NaClO$  и  $NaCl$ ). Индивидуальные названия имеют и многие *сплавы*. Например, сплав *мельхиор* содержит 80-70 % никеля, 18-30 % меди, добавки железа и марганца.

## 2

### ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ BASIC PRINCIPLES OF INORGANIC CHEMISTRY ORGANIKI DĀL HIMIYANYŅ ESASLARY

## 无机化学

### 2.1 Классификация неорганических соединений

Количество известных химических соединений превысило 18 миллионов, и, несмотря на то, что большая часть из них относится к органическим веществам, количество неорганических соединений тоже очень велико. Для удобства рассмотрения все неорганические соединения принято классифицировать по *составу* или по *функциональным признакам* на несколько классов, взаимосвязь между которыми представлена схемой на рис. 2.1.

В основе схемы находятся химические элементы:

*Химический элемент* – это вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

Атомы химических элементов, взаимодействуя между собой, образуют простые (если атомы одного элемента) и сложные (если атомы разных элементов) химические вещества.

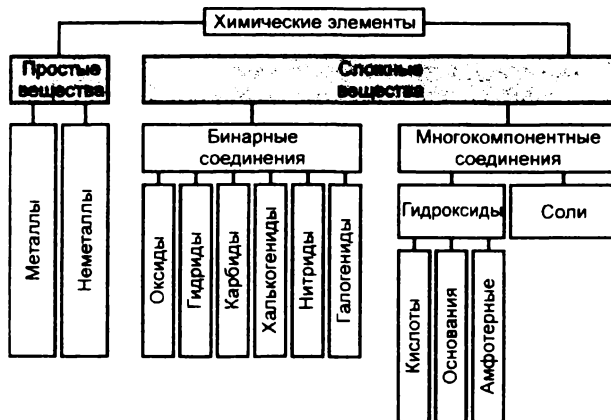


Рисунок 2.1 Взаимосвязь между основными классами неорганических соединений.

Простые вещества в свою очередь делятся на *металлы* и *неметаллы*. В настоящее время границу между металлами и неметаллами в Периодической таблице элементов принято проводить по диагонали Be-B, Al-Si, Ge-As, Sb-Te, Po-At (рис. 2.2). Однако резкой границы между металлами и неметаллами провести нельзя, поскольку некоторые элементы, расположенные вдоль условной разграничительной линии, проявляют в своем поведении определенную двойственность.

Для многих химических элементов характерно явление *аллотропии*, т.е. способности к образованию нескольких простых веществ – *аллотропных модификаций*. Например, элемент кислород образует два простых вещества:  $O_2$  (*кислород*) и  $O_3$  (*озон*), которые отличаются друг от друга по химическим и физическим свойствам. Элемент углерод также образует несколько аллотропных модификаций: *алмаз*, *графит*, *карбин*, *фуллерены*. Даже железо при температурах выше  $770^\circ\text{C}$  переходит в другие модификации, отличающиеся типом и параметрами кристаллической решетки. В то же время медь и золото не образуют аллотропных модификаций.

Сложные вещества образованы атомами нескольких различных элементов. Вещества, образованные атомами углерода и содержащие связь углерод-водород, принято выделять в отдельную многочисленную группу органических соединений, классификация которых очень сложна и в данных методических указаниях не рассматривается. Неорганические вещества в свою очередь подразделяются на бинарные и многокомпонентные соединения.

**Бинарное соединение** – это соединение, образованное атомами двух элементов.

**Многокомпонентное соединение** – это соединение, образованное атомами трех и более элементов.

Среди всего разнообразия бинарных соединений в зависимости от их химического состава можно выделить несколько наиболее многочисленных классов, которые рассмотрены в таблице 2.1.

Наиболее важными бинарными соединениями являются оксиды, которые делятся на:

- *кислотные*, которым соответствуют кислоты ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$ ,  $CrO_3$  и др.);
- *основные*, которым соответствуют основания ( $CaO$ ,  $Li_2O$ ,  $FeO$ ,  $SnO$  и др.);
- *амфотерные*, проявляющие и кислотные и основные свойства ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  и др.);
- *несолеобразующие*, которым не соответствуют гидроксиды ( $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  и др.).

Своеобразными бинарными кислородсодержащими соединениями являются *пероксиды* ( $H_2O_2$ ,  $BaO_2$  и др.), в структуре которых присутствует связь кислород-кислород.

Многокомпонентные соединения принято разделять на две основные группы: *гидроксиды* и *соли*. Гидроксиды в своем составе всегда содержат группу OH. По своим химическим свойствам гидроксиды принято разделять на:

- *кислоты*, образованные преимущественно неметаллами или металлами в высоких степенях окисления ( $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2CrO_4$  и др.);

– основания, образованные преимущественно металлами в низких степенях окисления ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и др.);

– амфотерные гидроксиды, проявляющие и свойства кислот, и свойства оснований ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и др.).

Периодическая таблица химических элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	H <sup>1</sup>						(H)	<sup>2</sup> He	
2	<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be	<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne	
3	<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg	<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar	
4	<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co <sup>28</sup> Ni
	<sup>28</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr	
5	<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh <sup>46</sup> Pd
	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I	<sup>54</sup> Xe	
6	<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	La-Lu*	<sup>72</sup> Hf	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir <sup>78</sup> Pt
	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg	<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn	
7	<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra	Ac-Lr**	<sup>104</sup> Rf	<sup>105</sup> Db	<sup>106</sup> Sg	<sup>107</sup> Bh	<sup>108</sup> Hs	<sup>109</sup> Mt <sup>110</sup> Ds

\* Лантаноиды

<sup>57</sup> La	<sup>58</sup> Ce	<sup>59</sup> Pr	<sup>60</sup> Nd	<sup>61</sup> Pm	<sup>62</sup> Sm	<sup>63</sup> Eu	<sup>64</sup> Gd	<sup>65</sup> Tb	<sup>66</sup> Dy	<sup>67</sup> Ho	<sup>68</sup> Er	<sup>69</sup> Tm	<sup>70</sup> Yb	<sup>71</sup> Lu
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

\*\* Актиноиды

<sup>89</sup> Ac	<sup>90</sup> Th	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> U	<sup>93</sup> Np	<sup>94</sup> Pu	<sup>95</sup> Am	<sup>96</sup> Cm	<sup>97</sup> Bk	<sup>98</sup> Cf	<sup>99</sup> Es	<sup>100</sup> Fm	<sup>101</sup> Md	<sup>102</sup> No	<sup>103</sup> Lr
------------------	------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Рисунок 2.2 Граница между элементами металлами и неметаллами в Периодической таблице химических элементов. Элементы металлы выделены серым цветом.

В свою очередь среди оснований к отдельной группе относят основания, растворимые в воде, получившие названия *щелочей*. Щелочи являются гидроксидами щелочных ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ) и щелочно-земельных металлов ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ).

Соли также могут быть разделены на три группы:

– *средние*, которые являются продуктами полного замещения ионов водорода кислоты на соответствующие катионы ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и др.);

– *кислые*, которые являются продуктами неполного замещения ионов водорода кислоты на соответствующие катионы и содержащие вследствие этого в своем составе ионы  $\text{H}^+$  ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$  и др.);

– *основные*, которые являются продуктами неполного замещения гидроксид-ионов основания на соответствующие анионы кислотного остатка и содержащие вследствие этого в своем составе ионы  $\text{OH}^-$  ( $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и др.).

Таблица 2.1 Основные классы бинарных соединений

Класс бинарных соединений	Каким элементом образован		Пример	
Оксиды	O	Кислород	MgO	оксид магния (магний-оксид)
Гидриды	H	Водород	MgH <sub>2</sub>	гидрид магния (магний-гидрид)
Карбиды	C	Углерод	MgC <sub>2</sub>	карбид магния (магний-карбид)
Нитриды	N	Азот	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	нитрид магния (магний-нитрид)
Халькогениды	VI A группа			
Сульфиды	S	Сера	MgS	сульфид магния (магний-сульфид)
Селениды	Se	Селен	MgSe	селенид магния (магний-селенид)
Теллуриды	Te	Теллур	MgTe	теллурид магния (магний-теллурид)
Галогениды	VII A группа			
Фториды	F	Фтор	MgF <sub>2</sub>	фторид магния (магний-фторид)
Хлориды	Cl	Хлор	MgCl <sub>2</sub>	хлорид магния (магний-хлорид)
Бромиды	Br	Бром	MgBr <sub>2</sub>	бромид магния (магний-бромид)
Йодиды	I	Йод	MgI <sub>2</sub>	йодид магния (магний-йодид)

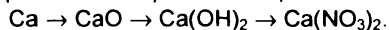
## 2.2. Генетическая связь между неорганическими соединениями

Переход между рассмотренными различными классами неорганических веществ происходит при помощи химических реакций. При этом исходным всегда является простое вещество, из которого образуются сложные вещества, между которыми существует *генетическая связь*. Понятие генетической связи и означает, что в данном ряду соединений одно вещество может быть получено посредством химических реакций из своих предшественников этого же ряда.

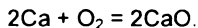
Поскольку простые вещества разделяются на металлы и неметаллы, тот они и выступают родоначальниками двух важнейших рядов генетически связанных веществ.

<input checked="" type="checkbox"/> <i>Генетический ряд металлов</i> металл → основной оксид → основание → соль
<input checked="" type="checkbox"/> <i>Генетический ряд неметаллов</i> неметалл → кислотный оксид → кислота → соль

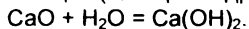
Рассмотрим, каким образом происходят взаимные превращения веществ в генетическом ряду, образованном простым веществом – металлом (кальцием):



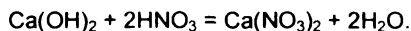
Металлический кальций интенсивно окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре:



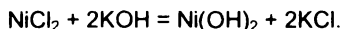
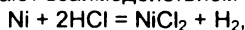
Образовавшийся оксид кальция (кальций-оксид) взаимодействует с водой с образованием гидроксида кальция (кальций-гидроксида):



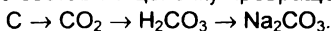
В свою очередь гидроксид кальция (кальций-гидроксид) интенсивно взаимодействует с азотной кислотой, в результате чего образуется нитрат кальция (кальций-нитрат):



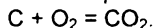
Следует отметить, что получить гидроксид металла прямым взаимодействием соответствующего основного оксида с водой можно только для щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba). В других случаях гидроксид металла получают взаимодействием его солей со щелочами:



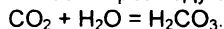
Для генетического ряда, образованного простым веществом – неметаллом (углеродом) также можно составить цепочку превращений:



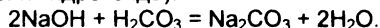
Углекислый газ (оксид углерода (IV) или углерод (IV)-оксид) образуется при сгорании на воздухе графита – аллотропной модификации углерода:



При пропускании углекислого газа через воду образуется угольная кислота:

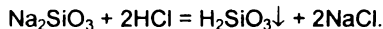
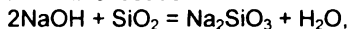


Угольная кислота, в свою очередь, реагирует с раствором щелочи (гидроксида натрия или натрий-гидроксида):

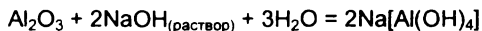
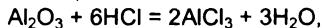


В ходе реакции образуется соль – карбонат натрия или натрий-карбонат.

Не все кислотные оксиды непосредственно взаимодействуют с водой с образованием кислот. Например, оксид кремния (IV) или кремний (IV)-оксид с водой не взаимодействует, и получить соответствующую ему кремниевую кислоту можно только косвенным способом:



Металлы, образующие амфотерные оксиды, способны образовывать генетические ряды как основного, так и кислотного типа:



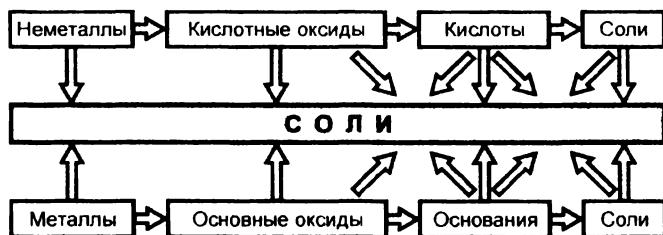
или



Вещества одного генетического ряда между собой, как правило, *не взаимодействуют*.

При взаимодействии веществ, относящихся к разным генетическим рядам, всегда образуются соли.

Генетическая взаимосвязь между различными классами неорганических веществ показана на рисунке 2.3.



Рисуно.: 2.3 Схема генетической связи между различными классами неорганических соединений.

Таким образом, для получения солей можно использовать следующие реакции:

- 1) Взаимодействие металлов и неметаллов  

$$\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2, \text{Fe} + \text{S} = \text{FeS};$$
- 2) Взаимодействие основных и кислотных оксидов  

$$\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3;$$
- 3) Взаимодействие оснований и кислотных оксидов  

$$2\text{NaOH} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O};$$
- 4) Взаимодействие основных оксидов и кислот  

$$\text{NiO} + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O};$$
- 5) Взаимодействие оснований и кислот  

$$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O};$$
- 6) Взаимодействие оснований и солей  

$$\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl};$$
- 7) Взаимодействие кислот и солей  

$$\text{NaNO}_2 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HNO}_2;$$
- 8) Взаимодействие солей  

$$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{AgCl};$$
- 9) Взаимодействие металлов с солями  

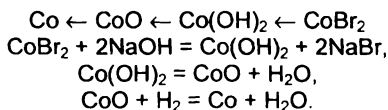
$$\text{Zn} + \text{CuCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{Cu};$$
- 10) Взаимодействие неметаллов с солями  

$$2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Br}_2;$$
- 11) Взаимодействие металлов и кислот  

$$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2;$$
- 12) Взаимодействие неметаллов и оснований  

$$2\text{As} + 6\text{KOH} = 2\text{K}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2.$$

Следует отметить, что соли являются химически активными веществами и способны вступать в разнообразные химические реакции, поэтому рассмотренные генетические связи между простыми веществами не являются односторонними. Из солей также можно получать кислоты и основания, из которых в свою очередь образуются оксиды, которые можно восстановить до исходных простых веществ:



### 3.1 Основные понятия и определения

*Химической стехиометрией* называется раздел химии, в котором изучается количественный состав химических соединений, а также количественные соотношения реагирующих веществ. Этот термин образован от двух греческих слов - στοιχειοη - «основа» и μετροο - «измеряю» и был впервые введен в научный язык немецким химиком и горным инженером Иеремией Вениамином Рихтером в 1792 году. Для понимания сущности стехиометрических расчетов необходимо ознакомиться с некоторыми понятиями и определениями.

*Относительная атомная масса* ( $A_r$ ) является важной характеристикой атома элемента. В качестве ее единицы измерения исторически была выбрана 1/12 часть массы атома углерода изотопа  $^{12}\text{C}$ . Эта величина получила название *атомной единицы массы* (а.е.м) и имеет международное обозначение  $u$  (*unit*):

$$1 \text{ а.е.м.} = u = \frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Поскольку в природе большинство химических элементов существует в виде смеси изотопов, указанная в Периодической системе относительная атомная масса является средней величиной для всех природных изотопов элемента с учетом их массового содержания. Для нестабильных искусственных элементов указанная в таблице атомная масса относится к наиболее долгоживущему изотопу.

*Относительная молекулярная масса* и *относительная формульная масса* имеют одинаковое обозначение ( $M_r$ ) и являются характеристиками как простых, так и сложных веществ.

☑ Для веществ молекулярного строения используется термин *относительная молекулярная масса*, показывающая массу одной отдельной молекулы.

☑ Для веществ немолекулярного строения используется термин *относительная формульная масса*, показывающая массу формульной единицы (т.е. группы атомов, составляющих простейшую химическую формулу вещества).

Относительная молекулярная (формульная) масса представляют собой сумму относительных атомных масс всех элементов, образующих данную структурную единицу вещества с учетом числа атомов каждого элемента:

*молекулярное строение*

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98,$$

*немолекулярное строение*

$$M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot A_r(\text{Na}) + A_r(\text{S}) + 4 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 23 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 142.$$

*Химическое количество вещества* ( $n$ ) – это величина пропорциональная числу элементарных структурных единиц (атомов, молекул, ионов и др.), составляющих данную порцию вещества.

В повседневной жизни для характеристики веществ и предметов используют либо их массу, либо их количество. Для химических расчетов также необходимо знать количество реагирующих частиц. Однако, из-за очень малого размера молекул, атомов или ионов непосредственно использовать их количество в химических расчетах затруднительно. Поэтому было решено выбрать в качестве единицы измерения некоторую величину, соответствующую строго определенному количеству структурных единиц вещества, и в дальнейшем количество частиц выражать через нее. Такой единицей в химии является *моль*.

☑ *Моль* – это химическое количество вещества, которое содержит столько же элементарных структурных единиц этого вещества (атомов, молекул, формульных единиц), сколько атомов содержится в 12 г углерода изотопа  $^{12}\text{C}$ .

Расчеты показывают, что один моль углерода изотопа  $^{12}\text{C}$  содержит  $6.02 \cdot 10^{23}$  атомов. Это значит, что и для других веществ один моль будет содержать такое же количество структурных единиц. Данная величина получила название *постоянной Авогадро* и обозначается  $N_A$ :

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Зная химическое количество вещества, легко рассчитать количество структурных единиц ( $N$ ) в нем:

$$N = n \cdot N_A. \quad (3.1).$$

Лучше представить, что такое моль вещества помогает то, что в быту мы часто используем единицы измерения количества, аналогичные моль, например, десяток (10 предметов), дюжина (12 предметов) и т.д. Один моль, соответственно, означает 602 000 000 000 000 000 000 000 предметов! Приблизительно оценить действительные масштабы этого числа можно с помощью того факта, что в пустыне Сахара содержится всего 3 моль песчинок!

*Молярная масса вещества* ( $M$ ) – это отношение массы вещества к его химическому количеству, т.е. масса одного моль вещества. Единицей измерения молярной массы в химии чаще всего служит г/моль.

☑ Численное значение молярной массы (в г/моль) совпадает с относительной атомной, молекулярной или формульной массой данного вещества.

Действительно:

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98, M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль},$$

$$M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142, M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}.$$

Как следует из определения, молярная масса ( $M$ ), химическое количество ( $n$ ) и масса вещества ( $m$ ) связаны между собой соотношениями:

$$m = n \cdot M, \quad n = \frac{m}{M}, \quad M = \frac{m}{n}. \quad (3.2), (3.3), (3.4).$$

*Молярный объем газов* ( $V_m$ ) – это объем, который занимает один моль любого газообразного вещества. Согласно закону, открытому в 1811г. итальянским химиком Амедео Авогадро, в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление) содержится одинаковое число молекул. Поэтому одинаковое количество молекул (одинаковое химическое количество) газов при одинаковых условиях занимают одинаковый объем. Установлено, что *при нормальных условиях* (сокращенно – *н.у.*), соответствующих температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлению 101.325 кПа (1 атм.) 1 моль любого газа занимает объем, равный 22.4 дм<sup>3</sup> (22.4л):

$$V_m = 22.4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$



Зная молярный объем газа ( $V_m$ ) и его химическое количество ( $n$ ), легко рассчитать объем ( $V$ ):

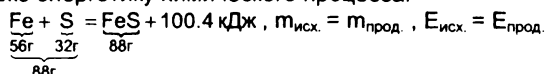
$$V = n \cdot V_m. \quad (3.5)$$

*Стехиометрические коэффициенты* в уравнении реакции – это молярные соотношения между исходными веществами и продуктами реакции. Иными словами стехиометрические коэффициенты – это химические количества каждого из реагирующих веществ и каждого из продуктов реакции, указанные в уравнении реакции.

Теоретическую основу химической стехиометрии составляют количественные законы химии.

### 3.2 Основные количественные законы химии

1. *Закон сохранения массы и энергии* является общим законом природы, поэтому он, конечно же, применим и для химических процессов. Именно закон сохранения массы и энергии лежит в основе записи уравнений химических реакций. И если обычные уравнения показывают нам только неизменность массы системы в ходе химической реакции, то *термохимические* уравнения учитывают также энергетику химического процесса:



Несмотря на то, что, как было показано Альбертом Эйнштейном, энергия и масса взаимосвязаны, при химических реакциях изменение массы веществ, вызванное выделением или поглощением энергии, ничтожно мало и не фиксируется экспериментально. Поэтому применительно к химическим реакциям может использоваться приведенная ниже формулировка данного закона.

☑ *Закон сохранения массы и энергии:* Суммарные массы и энергия веществ, вступающих в реакцию, всегда равны суммарным массе и энергии продуктов реакции.

2. *Закон постоянства состава* был открыт в 1799г. французским химиком Жозефом Прустом. Данный закон утверждал, что состав любого соединения не зависит от способа и условий его получения. Соотношения между массами атомов элементов, входящих в состав данного соединения, также постоянны. В своих работах Пруст писал, что японская киноварь  $\text{HgS}$  имеет такой же состав, как испанская, оксиды серебра, полученные в Перу или в России, ничем не отличаются друг от друга.

Вещества с ковалентной связью, имеющие молекулярное строение, всегда подчиняются закону постоянства состава и получили название *стехиометрических* или *дальтонидов*. В современной редакции закон постоянства состава формулируется именно для таких веществ.

☑ *Закон постоянства состава:* Всякое чистое вещество молекулярного строения независимо от способа его получения имеет постоянный качественный и количественный состав.

3. *Закон кратных соотношений* был впервые сформулирован в 1804г. английским ученым Джоном Дальтоном. Дальтон считал, что если два элемента взаимодействуют друг с другом с образованием соединения, то их количества соотносятся между собой как простые целые числа. Несмотря на то,

что данный закон сыграл важную роль в утверждении атомно-молекулярной теории строения вещества, сегодня он используется мало. Более того, как и в случае рассмотренного ранее закона постоянства состава, его можно использовать только для веществ молекулярного строения.

☑ *Закон кратных соотношений*: Если два элемента образуют между собой несколько молекулярных соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

# 4

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА CHEMICAL THERMODYNAMICS HIMIKI TERMODINAMIKA

## 化學熱力學

### 4.1 Химическая термодинамика. Основные определения

*Химическая термодинамика* - это область химии, изучающая химические реакции, фазовые переходы, а также превращения энергии в различных химических процессах. Основной задачей химической термодинамики является ответ на вопросы: Может ли в данных условиях (при данной температуре и давлении) самопроизвольно протекать химическая реакция в результате смешения различных веществ? Какое количество энергии необходимо для протекания реакции или, наоборот, какое количество энергии выделится в результате реакции? Каким образом управлять химической реакцией для получения необходимых продуктов?

При описании химических процессов с точки зрения химической термодинамики используется специальная терминология.

*Термодинамической системой* называют любой макроскопический материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой границы раздела, в котором возможен массо- и теплообмен между его составными частями. Химическая система, в которой возможно протекание реакций является частным случаем термодинамической. Термодинамическая система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом ни энергией называется *изолированной*. Система, которая обменивается с окружающей средой энергией и не обменивается веществом, называется *закрытой*. Если же между системой и окружающей средой возможен и тепло- и массообмен, то такая система называется *открытой*.

Для описания термодинамической системы вводятся независимые величины, получившие названия *параметров состояния системы*. К параметрам состояния относятся давление ( $p$ ), объем ( $V$ ), температура ( $T$ ), число молей ( $n$ ). Параметры состояния связаны между собой в *уравнения состояния*. Примером уравнения состояния является уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$pV = nRT$$

*Функцией состояния* называется такая переменная характеристика системы, которая не зависит от предыстории системы и изменение которой при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от того, каким об-

разом было произведено это изменение. Функциями состояния являются внутренняя энергия ( $U$ ), энтальпия ( $H$ ), энтропия ( $S$ ), энергия Гиббса ( $G$ ).

Процессы, протекающие при постоянном объеме ( $V=\text{const}$ ) называются *изохорными*. Процессы, протекающие при постоянном давлении ( $p=\text{const}$ ) называются *изобарными*. Процессы, протекающие при постоянной температуре ( $T=\text{const}$ ) называются *изотермическими*.

Раздел химической термодинамики, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией*.

Теоретическую основу химической термодинамики составляют три основных закона, получивших название трех начал термодинамики.

#### 4.2 Первое начало термодинамики.

##### Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия

Каждая термодинамическая система обладает определенной внутренней энергией. Внутренняя энергия является функцией состояния и складывается из кинетической энергии движения и энергии взаимодействия составляющих систему частиц (молекул, ионов, атомов, ядер, электронов). Количественный учет всех составляющих внутренней энергии невозможен, но для термодинамического анализа системы необходимо знать лишь изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Энергетический эффект химической реакции обусловлен изменением внутренней энергии, которое выражается в том, что, во-первых, в ходе реакции выделяется или поглощается теплота, во-вторых, системой совершается работа.

*Первое начало термодинамики* утверждает, что сумма изменения внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте ( $Q$ ):

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

Первое начало термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии.

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики к конкретным процессам. Пусть имеется термодинамическая система, переходящая при постоянном давлении  $p$  (изобарный процесс) из состояния 1, характеризующегося объемом  $V_1$  в состояние 2, характеризующееся объемом  $V_2$ . Работа, совершаемая системой, будет равна произведению давления на изменение объема  $\Delta V$ :

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1).$$

Исходя из первого начала термодинамики тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре ( $Q_p$ ):

$$Q_p = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Введем обозначение  $U + pV \equiv H$ , тогда:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Величина  $H$  называется *энтальпией*. Таким образом, в изобарных процессах тепловой эффект химической реакции равен изменению энтальпии.

*Тепловым эффектом химической реакции* или изменением энтальпии в ходе химической реакции ( $\Delta H_{x,p}$ ) называется изменение энергии при изобар-

ном переходе определенного числа молей исходных веществ в соответствующее число молей продуктов реакции, выраженное в единицах тепловой энергии – джоулях.

В случае изохорного процесса, проходящего при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ), переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство:

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

Поэтому в изохорных процессах тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы.

☑ В химической термодинамике теплота, отданная системой во внешнюю среду, считается отрицательной. Поэтому для экзотермических реакций, которые идут с выделением теплоты,  $\Delta H < 0$ , а для эндотермических реакций, которые идут с поглощением теплоты,  $\Delta H > 0$ .

### 4.3 Стандартное состояние

В химической термодинамике *стандартным состоянием* называется состояние системы, выбираемое как точка отсчета при оценке термодинамических величин. Необходимость выбора стандартного состояния обусловлена тем, что в рамках химической термодинамики не могут быть рассчитаны абсолютные значения энергий Гиббса, энтальпий и других термодинамических функций для данного вещества. Возможен лишь расчет относительных значений этих величин в данном состоянии по сравнению с их значением в стандартном состоянии. Значения термодинамических величин в стандартном состоянии называют *стандартными* и обозначают нулем в верхнем индексе, например  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $S^\circ$ .

Стандартное состояние характеризуется *стандартными условиями*. Комиссия по термодинамике Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1975 году определила в качестве основного стандартного состояния:

– для газообразных веществ - чистое вещество в состоянии идеального газа с давлением  $p^\circ = 1 \text{ атм}$  ( $1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ) при температуре  $T^\circ = 298.15 \text{ К}$ ;

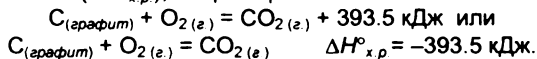
– для твердых веществ - чистое вещество, находящееся под внешним давлением  $p^\circ = 1 \text{ атм}$  ( $1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ) при температуре  $T^\circ = 298.15 \text{ К}$ .

В качестве стандартного состояния для простых веществ принимают устойчивое фазовое и химическое состояние элемента при данной температуре. Например, для углерода, способного существовать в нескольких аллотропных модификациях, стандартным состоянием будет являться углерод в форме графита. Исключением из данного правила являются фосфор и олово, для которых в справочниках приводятся данные по наиболее доступным модификациям, т.е. по белому фосфору и белому олову.

### 4.4 Термохимические расчеты. Закон Гесса

Для расчета теплового эффекта химических реакций используют *термохимические уравнения*, в которых обязательно указывается агрегатное состояние реагирующих веществ и продуктов реакции: (г.) - газ, (ж.) - жидкость, (тв.) - твердое (кристаллическое) вещество. Для твердых веществ указывается их полиморфная модификация:  $C_{(\text{графит})}$ ,  $C_{(\text{алмаз})}$  и т.д. Для веществ, участвующих в реакциях в водных растворах, указывается индекс (aq.). В термохи-

мических уравнениях также обязательно указывается тепловой эффект ( $Q$ ) или изменение энтальпии химической реакции ( $\Delta H^\circ_{x,p}$ ), рассчитанные для стандартных условий ( $\Delta H^\circ_{x,p}$ ), например:



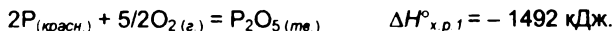
При использовании разных форм записи термохимических уравнений следует учесть, что  $Q = -\Delta H_{x,p}$

Первым важнейшим законом термохимии явился закон Лавуазье-Лапласа (1783г.), согласно которому: *тепловые эффекты химических реакций, протекающих в прямом и обратном направлении равны по величине и противоположны по знаку*, например:



Однако основу всех термохимических расчетов составляет закон Гесса (1840г.): *тепловой эффект химической реакции, протекающей либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме, зависит только от состояния исходных и конечных веществ (продуктов реакции) и не зависит от пути протекания, т.е. числа и последовательности промежуточных стадий, причем температура исходных и конечных веществ должна быть одинакова.*

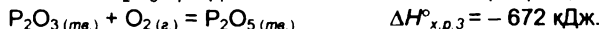
Рассмотрим реакцию получения оксида фосфора (V) окислением красного фосфора:



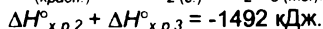
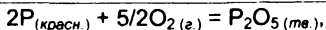
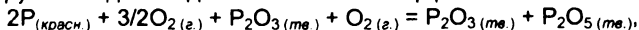
Оксид фосфора (V) может быть получен и другим способом. Первоначально фосфор окисляется в оксид фосфора (III):



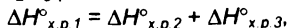
Образовавшийся  $P_2O_3$  при дальнейшем окислении превращается в  $P_2O_5$ :



Суммируем эти две стадии и их тепловые эффекты:



Таким образом тепловые эффекты реакций образования  $P_2O_5$  как непосредственно из фосфора и кислорода, так и через промежуточную стадию образования и окисления  $P_2O_3$  равны:



что полностью соответствует закону Гесса. Данные рассуждения могут быть представлены графически в виде энтальпийной диаграммы (рисунок 4.1).

Закон Гесса, отражающий свойство энтальпии, как функции состояния, позволяет комбинировать термохимические уравнения между собой с целью получения необходимой реакции. Для упрощения термохимических расчетов используется понятие энтальпии образования сложного вещества из простых веществ.

Энтальпией образования сложного вещества из простых веществ называется изменение энтальпии в реакции образования данного вещества из простых веществ в стандартных состояниях, отнесенный к одному молу получаемого вещества. Энтальпию образования обычно относят к стандартным условиям, называют *стандартной энтальпией образования* и обозначают  $\Delta_f H^\circ_{298}$ .

Стандартная энтальпия образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивой в стандартных условиях аллотропной модификации, принята равной нулю.

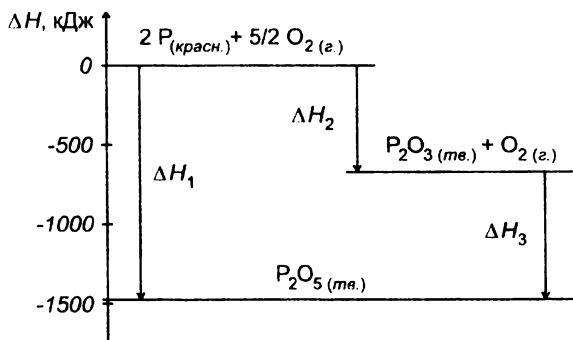


Рисунок 4.1 Энтальпийная диаграмма процесса окисления фосфора

Значения стандартных энтальпий образования различных веществ определяются экспериментально или рассчитываются теоретически и заносятся в химические справочники. Общепринятая размерность стандартных энтальпий образования – кДж/моль.

Закон Гесса имеет важное следствие, согласно которому, *тепловой эффект химической реакции представляет собой разность между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ*:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum (n \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ})_{\text{исходных веществ}}$$

где  $n$  – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

#### 4.5 Энтропия. Второе и третье начала термодинамики

Любой химический процесс можно представить как совокупность двух явлений: во-первых, передачи энергии, во-вторых, изменения упорядоченности во взаимном расположении частиц. Термодинамическая функция, которая отвечает за изменение упорядоченности частиц получила название *энтропии* ( $S$ ).

*Энтропия – мера неупорядоченности системы.* Энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности системы ( $W$ ):

$$S = k \ln W,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Под термодинамической вероятностью понимают число способов, которым может быть реализовано данное состояние системы.

При переходе системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние энтропия системы возрастает ( $\Delta S > 0$ ), при переходе системы из менее упорядоченного в более упорядоченное состояние энтропия системы уменьшается ( $\Delta S < 0$ ).

Второе начало термодинамики утверждает, что в изолированной системе самопроизвольно протекают только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, т.е. к росту энтропии. Основным смыслом этого закона состоит в том, что в любой изолированной системе с течением времени происходит постоянное возрастание степени беспорядка, а значит, и рост энтропии.

В закрытых термодинамических системах возможны химические реакции, которые протекают с уменьшением энтропии, т.е.  $\Delta S_{x.p.} < 0$ . Однако это не противоречит второму началу термодинамики, поскольку полное изменение энтропии ( $\Delta S_{\text{полн.}}$ ) в ходе любого процесса состоит из изменения энтропии в термодинамической системе ( $\Delta S_{\text{сист.}}$ ) и изменения энтропии в окружающей среде ( $\Delta S_{\text{окр. среды}}$ ):

$$\Delta S_{\text{полн.}} = \Delta S_{\text{сист.}} + \Delta S_{\text{окр. среды}}$$

Поэтому, если для какой-либо химической реакции  $\Delta S_{x.p.} < 0$ , значит в ходе ее происходит значительное увеличение энтропии окружающей среды и суммарное изменение энтропии все равно будет больше 0.

Поскольку энтропия вещества является мерой беспорядка, то очевидно, что наименьшей энтропией будут обладать кристаллические вещества. Действительно, в кристаллах молекулы, атомы или ионы расположены в узлах кристаллической решетки в строго определенном порядке.

Третье начало термодинамики (*постулат Планка*) утверждает, что энтропия идеального кристалла простого вещества при абсолютном нуле (0 К) равна нулю. Энтропия идеального кристалла сложного вещества при абсолютном нуле также принимается равной нулю.

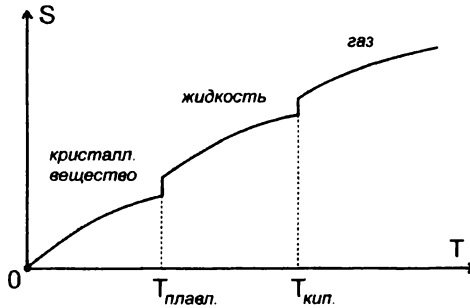


Рисунок 4.2 Изменение энтропии от температуры

Рассмотрим изменение энтропии от температуры (рис. 4.2). При 0 К согласно третьему началу термодинамики  $S = 0$ . При повышении температуры молекулы, атомы или ионы, расположенные в узлах кристаллической решетки, начинают совершать колебания относительно положения равновесия. Причем, чем выше температура, тем больше интенсивность колебаний, и, следовательно, выше энтропия. При достижении некоторой критической температуры (температуры плавления) колебания становятся настолько сильными, что кристаллическая решетка разрушается, и вещество плавится. Это сопровождается скачкообразным увеличением энтропии. При переходе от кристаллического вещества к жид-

кости происходит разупорядочение структуры вещества, поэтому энтропия жидкостей больше энтропии кристаллических веществ. При дальнейшем нагревании происходит увеличение кинетической энергии частиц жидкости, что сопровождается постепенным увеличением энтропии. В какой-то момент времени, соответствующий температуре кипения, энергия всех частиц жидкости увеличивается настолько, что они становятся способными преодолеть силы взаимного притяжения. Жидкость закипает, т.е. переходит в газообразное состояние. Энтропия при этом снова скачкообразно увеличивается. В газах частицы находятся на значительном удалении друг от друга и лишь незначительно взаимодействуют между собой, пребывая в непрерывном хаотическом тепловом движении. По этой причине энтропия газов максимальна:

$$S_{(г.)} < S_{(ж.)} < S_{(к.)}$$

Каждое вещество характеризуется стандартной энтропией  $S^{\circ}_{298}$  – энтропией 1 моль вещества в его стандартном состоянии при 298,15 К и давлении 1 атмосфера ( $1.01 \cdot 10^5$  Па). Значения стандартной энтропии определяются экспериментально или рассчитываются теоретически и заносятся в химические справочники. Значения энтропии имеют размерность Дж/моль·К. *Стандартные энтропии простых веществ не равны нулю!*

Изменение энтропии в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энтропий продуктов реакции и суммой стандартных энтропий исходных веществ по формуле:

$$\Delta S^{\circ}_{x.p.} = \sum (n \cdot S^{\circ}_{298})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot S^{\circ}_{298})_{\text{исходных веществ}}$$

где  $n$  – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

#### 4.6 Энергия Гиббса

Протекание любой химической реакции определяется двумя факторами. Первый фактор – энтальпийный ( $\Delta H$ ) – определяет изменение энергии системы. Второй фактор – энтропийный ( $T\Delta S$ ) – определяет изменение неупорядоченности системы. Таким образом, протеканию химической реакции способствует уменьшение энергии системы и переход ее в более неупорядоченное состояние.

Для учета энтальпийного и энтропийного факторов в химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, в термодинамике была введена новая функция - изобарно-изотермический потенциал или *энергия Гиббса* ( $G$ ). Энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией уравнением Гиббса:

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

*В любой закрытой системе при постоянном давлении и температуре возможен только такой самопроизвольный процесс, который ведет к уменьшению энергии Гиббса.* Следовательно условием принципиальной возможности химической реакции является неравенство:

$$\Delta G_{x.p.} < 0.$$

В случае, когда  $\Delta G_{x.p.} > 0$ , самопроизвольное протекание реакции невозможно. Если  $\Delta G_{x.p.} = 0$ , система находится в состоянии химического равновесия.

Вклад энтропийного и энтальпийного факторов значительно зависит от температуры.



При низких температурах  $T \rightarrow 0$ , следовательно  $T\Delta S \rightarrow 0$  и  $\Delta G \approx \Delta H$ . Доминирующим становится энтальпийный фактор, поэтому при низких температурах, как правило, самопроизвольно протекают экзотермические реакции ( $\Delta H_{x.p} < 0$ ).

При высоких температурах  $T \rightarrow \infty$ , следовательно  $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$  и  $\Delta G \approx -T\Delta S$ . Доминирующим становится энтропийный фактор, поэтому при высоких температурах, как правило, самопроизвольно протекают реакции, ведущие к увеличению энтропии ( $\Delta S_{x.p} > 0$ ).

Таким образом при анализе возможности самопроизвольного протекания химической реакции необходим одновременный учет энтальпийного и энтропийного факторов (таблица 4.1).

В термодинамических расчетах широко используется понятие стандартной энергии Гиббса образования вещества. *Стандартной энергией Гиббса образования сложного вещества* называется изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль данного соединения из простых веществ при стандартных условиях. Данную величину принято обозначать  $\Delta_f G^\circ_{298}$ , а размерность выражать в кДж/моль.

*Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом в стандартных условиях фазовом состоянии, равна нулю.*

Таблица 4.1 Учет энтальпийного и энтропийного факторов при оценке возможности самопроизвольного протекания реакции.

Знак изменения функции			Возможность протекания химической реакции	Пример химической реакции
$\Delta H_{x.p}$	$\Delta S_{x.p}$	$\Delta G_{x.p}$		
- <0	+ >0	- <0	Реакция возможна в любом интервале температур	$C_3H_8(g) + 5O_2(g) = 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$
+ >0	- <0	+ >0	Реакция невозможна в любом интервале температур	$2Sb(тв.) + 3H_2(г.) = 2SbH_3(г.)$
- <0	- <0	$\pm$ > или <0	Реакция возможна лишь при низких температурах, когда $ \Delta H  >  T\Delta S $	$2H_2(г.) + O_2(г.) = 2H_2O(г.)$
+ >0	+ >0	$\pm$ > или <0	Реакция возможна лишь при высоких температурах, когда $ \Delta H  <  T\Delta S $	$H_2(г.) + I_2(г.) = 2HI(г.)$

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ по формуле:

$$\Delta G_{x.p}^\circ = \sum (n \cdot \Delta_f G_{298}^\circ)_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot \Delta_f G_{298}^\circ)_{\text{исходных веществ}}$$

где  $n$  – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

### 5.1 Скорость химической реакции

*Химическая кинетика* - раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы протекания химических реакций. Основной задачей химической кинетики является построение математической модели химической реакции (расчет скорости и определение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени) для выбора оптимальных условий ее осуществления.

Основным понятием химической кинетики является скорость химической реакции. *Скорость химической реакции* равна числу взаимодействий между частицами реагирующих веществ, приводящих к образованию продуктов реакции, в единицу времени в единице объема (для *гомогенных* реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для *гетерогенных* реакций).

*Гомогенной* реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе), например, реакции в водных растворах или реакции между газообразными веществами. *Гетерогенные* реакции протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Скорость химической реакции также показывает скорость, с которой образуются продукты, либо скорость, с которой расходуются реагенты при протекании химической реакции. Так как скорость реакции может изменяться с течением времени, то следует различать *среднюю* и *мгновенную (истинную)* скорости реакции.

*Средняя скорость* реакции  $v$  в интервале времени от  $\tau_1$  до  $\tau_2$  определяется соотношением:

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \quad (5.1)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  молярная концентрация любого участника реакции в моменты времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$  соответственно. Знак «-» перед дробью относится к концентрации исходных веществ, поскольку с течением времени их концентрация уменьшается (вещества расходуются), а знак «+» - к концентрации продуктов реакции, так как с течением времени их концентрации повышаются (вещества образуются).

*Истинная скорость* реакции  $v_t$  - скорость реакции в данный момент времени. Она определяется первой производной концентрации по времени:

$$v_t = dc / d\tau, \quad (5.2)$$

и показывает изменение концентрации  $dc$  за бесконечно малый промежуток времени  $d\tau$ . В дальнейшем в данных методических указаниях под скоростью химической реакции мы будем понимать истинную скорость.

### 5.2 Кинетическая кривая

*Кинетическая кривая* - зависимость изменения концентрации исходного вещества или продукта (или связанного с ними свойства системы) во времени

в результате протекания химического процесса. Эта зависимость может быть выражена в графической, табличной или аналитической форме. В последнем случае аналитическое выражение кинетической кривой называется (математическим) *уравнением кинетической кривой*. Это уравнение может иметь форму  $c = f(\tau)$  или  $f(c) = k\tau$ .

Типы кинетических кривых разнообразны. Вид кривой зависит, во-первых, от того, является ли вещество реагентом, промежуточным или конечным продуктом. Если вещество - реагент, то его концентрация уменьшается во времени. Если вещество - конечный продукт, то его концентрация увеличивается во времени. Если вещество промежуточный продукт, то его концентрация увеличивается, проходит через максимум, а затем уменьшается.

Во-вторых, вид кинетических кривых реагентов и продуктов зависит от того, идет ли процесс до конца, т.е. до полного расходования реагентов, или существует предельная степень превращения меньше 100%. Если реакция идет до конца, то  $c(\tau) \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow \infty$ . Часто встречаются химические процессы, которые не идут до конца. К ним относятся обратимые реакции, некоторые другие процессы. Кроме того, не расходуются до конца реагенты, если они взяты в нестехиометрическом соотношении.

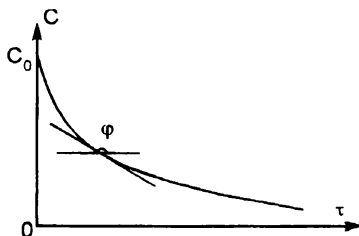


Рисунок 5.1 Кинетическая кривая реакции первого порядка

Для эмпирического описания кинетических кривых используют различные формулы. Удачный подбор формулы позволяет наиболее точно определить начальную скорость реакции и ее скорость в любой момент времени.

Типичный вид кинетической кривой приведен на рис. 1. Тангенс угла наклона кинетической кривой  $c = f(\tau)$  в данной точке  $dc_r / dt = \operatorname{tg} \varphi$  позволяет определить мгновенную скорость химической реакции.

### 5.3 Влияние различных факторов на скорость химической реакции

На скорость химической реакции оказывает влияние различные факторы, к важнейшим из которых относятся:

- природа реагирующих веществ;
- концентрация реагирующих веществ;
- давление (для реакций, идущих с участием газов);
- площадь реакционной поверхности (для гетерогенных реакций);
- температура;
- внешнее воздействие на систему (световое или ионизирующее излучение; механическое воздействие; ультразвук и т.д.);
- присутствие катализатора или ингибитора.

### 5.3.1 Влияние природы реагирующих веществ

Поскольку химическая реакция происходит только при столкновении частиц реагентов, определяющую роль играет их строение и характер химических связей, а также свойства образующихся веществ. Поэтому реакционная способность, а соответственно и скорость химической реакции даже в ряду однотипных соединений сильно отличается. Примером может служить взаимодействие между водородом и галогенами (элементами VII группы – фтором, хлором, бромом, йодом, астатом). Если реакция между фтором и водородом протекает необратимо при температурах близких к абсолютному нулю даже в темноте, то для взаимодействия йода и водорода требуется не только высокая температура, но и наличие катализатора. Причем даже в этих условиях реакция протекает обратимо.

### 5.3.2 Влияние концентрации реагирующих веществ.

#### Закон действующих масс

С увеличением концентрации реагентов (числа частиц в единице объема или в единице площади поверхности) чаще происходят столкновения молекул реагирующих веществ, и, по этой причине, скорость реакции возрастает.

В химической кинетике принято различать *простые* и *сложные* реакции. *Простыми (элементарными)* реакциями называются реакции, протекающие в одну стадию. *Сложными* реакциями называются процессы, имеющие сложный механизм и протекающие в несколько стадий, т.е. состоящие из некоторой последовательности элементарных реакций.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ для элементарных реакций определяется по основному закону химической кинетики – *закону действующих масс*, открытому норвежскими учеными Като Гульдбергом и Петером Вааге в 1867 году. Закон формулируется следующим образом:

*Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Таким образом, для некоторой реакции, записанной в общем виде:



в соответствии с законом действующих масс скорость выражается соотношением:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad (5.4)$$

где  $[A]$  и  $[B]$  - молярные концентрации реагирующих веществ  $A$  и  $B$  соответственно;  $a$  и  $b$  - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;  $k$  - константа скорости реакции.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют *кинетическим уравнением*.

*Константа скорости* реакции  $k$  численно равна скорости реакции при условии, что произведение концентраций всех реагирующих веществ или каждая в отдельности концентрация равны 1 моль/л (т.е.  $k = v$ , если  $[A]^a = 1$  и  $[B]^b = 1$ ). Такой физический смысл константы скорости указывает на то, что ее величина должна зависеть от всех тех факторов, которые влияют на скорость реакции, за исключением изменения концентрации реагирующих веществ. Поэтому константа скорости в отличие от скорости реакции не зависит от кон-

центрации реагирующих веществ! Численное значение константы скорости реакции зависит от выбора единиц времени и концентрации. Константа скорости - величина, имеющая размерность, которая определяется кинетическим уравнением химической реакции.

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в кинетическое уравнение *не входит!*

Для гомогенных химических реакций в газовых смесях скорость химической реакции может быть выражена не только через молярные концентрации веществ, но и через парциальные давления компонентов.

*Парциальным давлением* ( $p_i$ ) газа в газовой смеси называют давление, которое бы оказывал этот газ, если бы из смеси были удалены все остальные газы при условии сохранения первоначальных объема и температуры. Согласно *закону Дальтона* общее давление газовой смеси, состоящей из идеальных газов, равно сумме парциальных давлений каждого газа:

$$p = \sum p_i . \quad (5.5)$$

Закон действующих масс, записанный для реакции (5.3) через парциальные давления будет иметь вид:

$$v = k_p \cdot p_A^a \cdot p_B^b . \quad (5.6)$$

$g_A$  –  $p_A$  и  $p_B$  парциальные давления веществ А и В соответственно, а и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;  $k_p$  – константа скорости химической реакции, выраженная через парциальные давления.

### 5.3.3 Порядок реакции

*Порядок реакции* указывает конкретную зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Он представляет собой постоянную, которую можно определить только экспериментально и может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Различают *формальный* и *истинный* порядок.

*Истинный порядок* или *молекулярность* реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном химическом взаимодействии. При этом число молекул образующихся веществ не имеет значения, так как молекулярность реакции определяется только числом молекул реагирующих веществ.

В зависимости от молекулярности, различают следующие типы реакций:

*Мономолекулярные*, в которых только один вид молекул претерпевает превращение, причем стехиометрический коэффициент в уравнении равен единице, например  $A \rightarrow B$ ;

*Бимолекулярные*, в которых принимают участие два различных вида молекул или две молекулы одного вида (стехиометрический коэффициент равен двум), например  $2A \rightarrow B$ , или  $A + B \rightarrow C$ .

*Тримолекулярные* реакции - в них принимают участие три молекулы одного или разных видов, например,  $A + B + C \rightarrow D$ ,  $2A + B \rightarrow C$ ,  $A + 2B \rightarrow C$ ,  $3A \rightarrow B$ . Тримолекулярные реакции очень редки.

Реакции более высокой молекулярности не обнаружены.

*Формальный порядок* реакции определяется величиной показателя степени при концентрации в математическом выражении закона действующих масс, т.е. в дифференциальном уравнении скорости. Если формальный порядок

равен единице, то реакцию называют *реакцией первого порядка*, если двум – *второго порядка*, если трем – *третьего порядка* (реакции более высоких порядков не встречаются). Кроме того, известны реакции, скорость которых сохраняется постоянной во времени, так называемые реакции *нулевого порядка* и некоторые реакции, порядок которых выражается дробным числом.

Различают полный и частный порядки реакции. Показатель степени при концентрации вещества в уравнении скорости выражает частный порядок реакции по данному веществу. Сумма показателей степени при концентрациях определяет полный порядок реакции. Так, согласно закону действующих масс, в общем случае можно записать выражение для скорости реакции:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

Порядок реакции по реагенту А равен а, по реагенту В - b; полный порядок реакции равен a+b.

Формальный порядок или равен истинному (молекулярности) или в большинстве случаев меньше истинного порядка реакции. Причины расхождения между порядком реакции и ее молекулярностью могут быть различные. Во-первых, иногда, при условии большого избытка одного из реагирующих веществ по сравнению с другими, его концентрация остается практически неизменной в ходе реакции. В таком случае порядок реакции получается на единицу меньше, чем следовало бы ожидать по стехиометрическому уравнению. Во-вторых, часто реакция протекает по сложному механизму в несколько стадий, и общая скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии. Порядок в этом случае равен молекулярности самой медленной стадии реакции.

Формальный порядок зависит от условий протекания реакции. Меняя их, можно изменить формальный порядок (например, изменением концентрации или давления) и таким образом управлять ходом процесса.

### 5.3.4 Влияние температуры. Уравнение Аррениуса

Скорость химической реакции в очень сильной степени зависит от температуры. Для реакций, протекающих при обычных температурах (0 - 100°C) зависимость скорости реакции от температуры приближенно определяется эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*:

*При повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2 – 4 раза.*

Правило Вант-Гоффа можно выразить в виде формулы:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma \frac{t_2 - t_1}{10}, \quad (5.7)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – скорость реакции соответственно при температурах  $t_1$  и  $t_2$  соответственно;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10°C.

Правило Вант-Гоффа имеет ограниченную применимость. Так, результаты, полученные с его помощью, не соответствуют экспериментальным данным для реакций, протекающих при очень высоких и очень низких температурах.

Для точного расчета зависимости скорости химической реакции температуры в 1889 году шведским ученым Сванте Аррениусом была предложена 30

*теория активных столкновений*, являющейся продолжением кинетической теории газов. Теория активных столкновений основывается на трех основных положениях:

- химическая реакция протекает только в результате столкновения частиц реагирующих веществ;
- каждое столкновение может приводить к реакции только в том случае. Если его энергия превосходит некоторую минимальную энергию;
- каждое столкновение приводит к реакции только в том случае, если сталкивающиеся частицы определенным образом ориентированы друг по отношению к другу.

На основании данной теории было выведено уравнение, показывающее зависимость константы скорости химической реакции от температуры, получившее название *уравнения Аррениуса*:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (5.8)$$

где  $P$  – *стерический* фактор, характеризующий вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении; может принимать значения от 0 до 1;  $Z$  – число эффективных столкновений частиц реагентов в единицу времени в единице реакционного объема (или на единице реакционной поверхности);  $e$  – основание натуральных логарифмов ( $e = 2,718\dots$ );  $E_A$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж / моль·К);  $T$  – температура.

*Энергия активации* ( $E_A$ ) является важнейшей энергетической характеристикой химической реакции. Она определяется как энергия, которую надо сообщить частицам реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, т.е. реакционноспособные. Фактически энергия активации является той минимальной энергией, которой должны обладать частицы реагирующих веществ, чтобы при столкновении между ними произошла химическая реакция. Энергия активации практически не зависит от температуры и определяется природой реагирующих веществ. Для большинства химических реакций  $E_A$  меньше энергии наименее прочной связи в частицах реагирующих веществ и находится в пределах от 40 до 400 кДж/моль. Однако существуют реакции, протекающие с нулевой энергией активации.

Часто в уравнении (5.8) два множителя  $P$  и  $Z$  объединяют вместе в *предэкспоненциальный* множитель  $A$ :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (5.9)$$

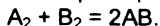
#### 5.4 Теория переходного состояния. Энергетические диаграммы

Несмотря на ряд достоинств, теория активных столкновений, рассмотренная в предыдущей главе, обладает некоторыми недостатками. Так, она не объясняет влияние на скорость химической реакции природы растворителя, давления, добавок инертных газов и т.д. В значительной степени эти недостатки учтены в *теории переходного состояния*. Данная теория разработана в 1935 году американским ученым Генри Эйрингом и английским ученым Майклом Поляни. Теория переходного состояния основывается на тех же принципах, что теория активных столкновений. Однако, в отличие от нее, считается,

что химическая реакция взаимодействия между молекулами протекает не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени. При этом происходит постепенная перестройка химических связей, при котором начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную у продуктов реакции при непрерывном изменении межатомных расстояний.

Путь перехода от частиц реагирующих веществ к частицам продуктов реакции по поверхности потенциальной энергии называется *координатой реакции*.

Рассмотрим механизм химической реакции



При сближении реагирующих молекул начинается взаимодействие между ними, в результате которого химические связи  $A-A$  и  $B-B$  постепенно ослабляются. Одновременно начинают формироваться новые химические связи  $A-B$  и  $B-A$ , которые постепенно усиливаются. В какой-то момент времени в системе образуется комплекс, состоящий из двух реагирующих молекул и имеющий характерные черты, как исходных молекул, так и будущих продуктов реакции ( $A_2B_2^*$ ). Такой комплекс называется *активированным*. Активированный комплекс ни в коем случае не является стабильной молекулой или каким-либо промежуточным соединением, его энергия максимальна, он не может существовать продолжительное время и распадается либо на исходные молекулы, либо на продукты реакции. В этом случае связи  $A-B$  и  $B-A$  становятся полноценными, а связи  $A-A$  и  $B-B$  — разрываются (рис. 5.2).

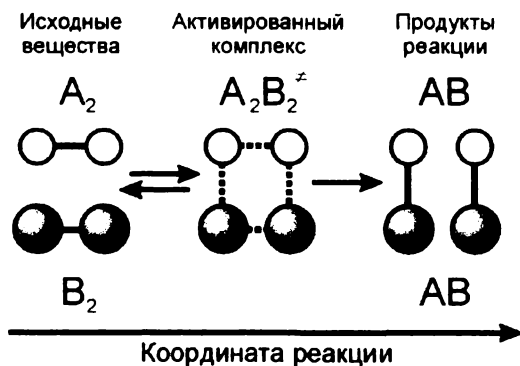


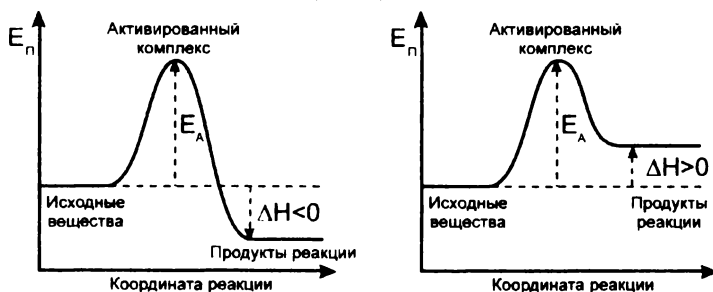
Рисунок 5.2 Схема перестройки химических связей в ходе реакции.

Если построить график изменения потенциальной энергии вдоль координаты реакции можно получить *энергетические диаграммы* (рис. 5.3). При этом возможно два случая. В случае, когда потенциальная энергия исходных веществ выше энергии продуктов, в ходе химической реакции данная разница в энергии выделяется в форме теплоты (экзотермическая реакция,  $\Delta H < 0$ ). Если же потенциальная энергия исходных веществ ниже энергии продуктов, нужна дополнительная теплота, чтобы данную разницу в энергии компенсировать (эндотермическая реакция,  $\Delta H > 0$ ).

Кроме того, энергетические диаграммы поясняют физический смысл энергии активации. В теории переходного состояния  $E_d$  является энергетическим



барьером, который система должна преодолеть, чтобы перейти от исходных веществ к продуктам реакции. Именно из-за высокого значения энергии активации в нормальных условиях практически не идут многие реакции, которые могут протекать самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ).



экзотермическая реакция

эндотермическая реакция

Рисунок 5.3 Энергетические диаграммы простых реакций

### 5.5 Катализ

*Катализом* называют явление изменения скорости реакции, происходящее под действием некоторых веществ, называемых катализаторами. *Катализатор* – вещество, которое повышает скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе.

Каждый катализатор характеризуется *селективностью*, т.е. способностью ускорять только одну реакцию из нескольких возможных, и *активностью*, т.е. величиной, показывающей, во сколько раз катализатор увеличивает скорость процесса.

Все каталитические процессы можно подразделить на три типа: *гетерогенные, гомогенные и ферментативные*.

*Гетерогенный катализ* протекает в том случае, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в различных фазах, т.е. катализатор представляет собой самостоятельную фазу. Все гетерогенные процессы происходят на поверхности раздела фаз. Больше всего изучены те гетерогенные процессы, при которых молекулы газов реагируют с поверхностью твердого тела. При гетерогенном катализе на твердой поверхности определяющую роль играют процессы адсорбции.

*Гомогенный катализ* осуществляется, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, например, в составе раствора.

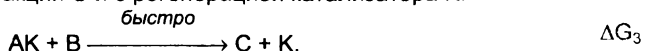
Рассмотрим механизм гомогенной каталитической химической реакции. Пусть необходимо увеличить скорость превращения веществ А и В в вещество С:



При добавлении в систему катализатора механизм реакции изменяется, и на первой стадии происходит взаимодействие вещества А с катализатором К с образованием неустойчивого химического соединения АК:



Затем вещество АК взаимодействует с веществом В с образованием требуемого продукта реакции С и с регенерацией катализатора К:



Как видно, если суммировать две стадии каталитического процесса, то результирующая реакция будет полностью соответствовать требуемому процессу. Однако механизм реакции изменится, и, вместо одной медленной реакции, он будет включать в себя две быстрые стадии химического превращения.

Так как изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ( $\Delta G$ ) является функцией состояния и не зависит от пути протекания реакции, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции, справедливо равенство:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3.$$

Таким образом, катализатор не влияет на величину  $\Delta G$  химической реакции!

Поскольку, в присутствии катализатора изменяется механизм химической реакции, изменяется и ее энергетическая диаграмма (рис. 5.4). Если исходную реакцию, которая проводится без катализатора, характеризует некоторая энергия активации  $E_{A1}$ , то каждая стадия каталитической реакции имеет свою энергию активации, обозначенные на диаграмме  $E_{A2}$  и  $E_{A3}$  соответственно. Причем энергия активации каталитической реакции меньше, чем у реакции без катализатора. Следовательно, катализатор уменьшает энергию активации химической реакции.

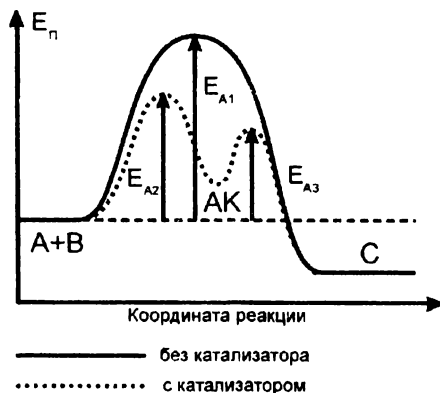


Рисунок 5.4 Энергетическая диаграмма каталитической реакции

Важной разновидностью катализа является ферментативный катализ, протекающий под действием ферментов. Ферменты (энзимы) - это белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в биологических системах. Ферменты обеспечивают нормальное функционирование живых организмов. Без их действия большинство биохимических реакций либо протекает слишком медленно, либо не протекает вообще. Ферменты обладают самыми большими среди всех известных катализаторов селективностью и активно-

стью (порядка  $10^4 - 10^7$  раз). Большинство ферментов активны только в узком интервале pH 4 – 9 и температур 273 – 279 К.

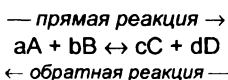
Реакции, которые каталитически ускоряются продуктами, получаемыми в этой же реакции, называют *автокаталитическими* (самоускоряющимися). Автокаталитические реакции вначале протекают медленно, но по мере образования продуктов скорость их возрастает.

Помимо катализаторов существуют и такие вещества, уменьшающие скорость нежелательных химических реакций, которые называются *ингибиторами*. В отличие от катализаторов, ингибиторы не изменяют энергию активации. Ингибиторы препятствуют обычному пути протекания химической реакции, вступая в реакцию с какими-либо промежуточными продуктами с образованием прочных соединений, либо блокируют активные центры катализатора.

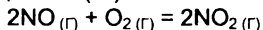
Каталитические процессы имеют огромное значение в современной химической промышленности. Практически все основные крупнотоннажные химические производства основаны на применении катализаторов, в том числе синтез аммиака, серной и азотной кислоты, полипропилена, синтетического каучука, анилина, уксусной кислоты, гидрогенизация жиров. Мощность основных каталитических процессов нефтепереработки – крекинга, гидроочистки, риформинга, изомеризации – достигает сотен миллионов тонн, позволяя получать высококачественное моторное топливо и другие продукты с высоким выходом.

## 5.6 Обратимые химические реакции. Химическое равновесие

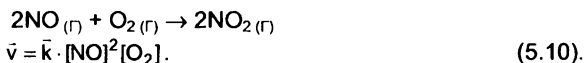
*Обратимые реакции* - химические реакции, протекающие при данных условиях одновременно в двух противоположных (прямом и обратном) направлениях:



Рассмотрим обратимую химическую реакцию окисления оксида азота (II) кислородом воздуха в оксид азота (IV):

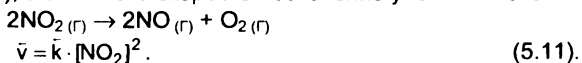


Первоначально в системе присутствуют только исходные вещества, их концентрация максимальна, соответственно максимальной будет и скорость прямой реакции:



По мере образования  $\text{NO}_2$  исходные вещества расходуются, их концентрация падает, и скорость прямой реакции уменьшается.

Поскольку  $\text{NO}_2$  не является в условиях реакции стабильной молекулой, то начинается постепенный распад этого вещества на исходные по обратной реакции. Причем скорость обратной реакции в первоначальный момент времени равна 0 ( $\text{NO}_2$  в системе нет), а затем эта скорость постепенно увеличивается:



В определенный момент времени скорость прямой и обратной реакций станет равной (рис. 5.5). В этот момент в системе наступит *химическое равновесие*.

весие. Сколько  $\text{NO}_2$  образуется по прямой реакции, столько же  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  образуется по обратной, поэтому концентрации веществ перестанут изменяться и станут постоянными.

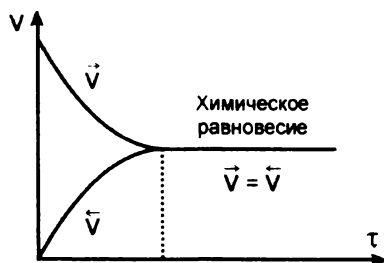


Рисунок 5.6. Зависимость скорости прямой и обратной реакции от времени.

Особенностью химического равновесия является его *динамический* характер, т.е. неизменность концентрации веществ во времени является не следствием прекращения химических реакций в системе, а результатом *взаимной компенсации* прямой и обратной реакции.

Поскольку  $\vec{v} = \overleftarrow{v}$ , можно записать:

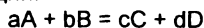
$$k \cdot [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k \cdot [\text{NO}_2]^2. \quad (5.12)$$

Отсюда:

$$\frac{k}{k} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} = K. \quad (5.13)$$

Так как константы скорости прямой и обратной реакции являются величинами постоянными, то и их отношение является постоянной величиной и называется *константой равновесия химической реакции* ( $K$ ).

В общем случае для реакции:



выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (5.14)$$

*Константа равновесия представляет собой отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции к произведению молярных концентраций исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.* Константа равновесия является главной характеристикой процесса равновесия. Ее величина зависит от температуры и природы реагирующих веществ и определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше константа равновесия, тем больше равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов прямой реакции.

Для химических реакций, протекающих с участием газообразных веществ, константу химического равновесия можно выразить через парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{p_A^a \cdot p_B^b}{p_C^c \cdot p_D^d}. \quad (5.15)$$

Константа химического равновесия, выраженная через парциальные давления веществ, связана с константой равновесия, выраженной через молярные концентрации, соотношением:

$$K_p = K(R \cdot T)^{\Delta n}, \quad (5.16)$$

где  $\Delta n$  – изменение количества молей газообразных веществ в химической реакции:  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Величину константы равновесия можно определить, зная изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ( $\Delta G$ ) по уравнению:

$$\Delta G = - R \cdot T (\ln K_p). \quad (5.17)$$

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в выражение для константы равновесия не входит.

### 5.7 Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Переход химической системы из одного равновесного состояния в другое называется *смещением (сдвигом) равновесия*. В силу динамического характера химического равновесия оно оказывается чувствительным к внешним условиям и способно реагировать на их изменение.

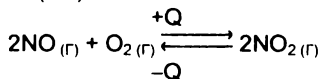
Направление смещения положения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется правилом, впервые сформулированным французским химиком и металлургом Анри Луи Ле Шателье в 1884 году и названным в его честь *принципом Ле Шателье*:

*Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие.*

Существует три основных параметра, изменяя которые, можно смещать химическое равновесие. Это – температура, давление и концентрация. Рассмотрим их влияние на примере равновесной реакции:



1) *Влияние температуры*. Поскольку для данной реакции  $\Delta H^\circ < 0$ , следовательно, прямая реакция идет с выделением тепла (+Q), а обратная реакция – с поглощением тепла (-Q):



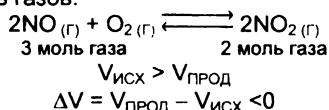
При повышении температуры, т.е. при внесении в систему дополнительной энергии, равновесие смещается в сторону обратной эндотермической реакции, которая этот избыток энергии расходует. При уменьшении температуры, наоборот, равновесие смещается в сторону той реакции, которая идет с выделением тепла, чтобы оно компенсировало охлаждение, т.е. равновесие смещается в сторону прямой реакции.

*При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, идущей с поглощением энергии.*

*При понижении температуры равновесие смещается в сторону экзотермической реакции, идущей с выделением энергии.*

2) *Влияние объема.* При повышении давления в большей степени возрастает скорость реакции, протекающей с уменьшением объема ( $\Delta V < 0$ ). При понижении давления ускоряется реакция, протекающая с увеличением объема ( $\Delta V > 0$ ).

При протекании рассматриваемой реакции из 3 моль газообразных веществ образуется 2 моль газов:



Поэтому при повышении давления равновесие смещается в сторону меньшего объема системы, т.е. продуктов реакции. При понижении давления смещение равновесия происходит в сторону исходных веществ, занимающих больший объем

*При повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с образованием меньшего количества молей газообразных веществ.*

*При понижении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с образованием большего количества молей газообразных веществ.*

3) *Влияние концентрации.* При повышении концентрации возрастает скорость реакции, по которой вводимое вещество расходуется. Действительно при внесении в систему дополнительного количества кислорода система «расходует» его на протекание прямой реакции. При понижении концентрации  $\text{O}_2$  этот недостаток компенсируется путем распада продукта реакции ( $\text{NO}_2$ ) на исходные вещества.

*При повышении концентрации исходных веществ или понижении концентрации продуктов равновесие смещается в сторону прямой реакции.*

*При понижении концентрации исходных веществ или повышении концентрации продуктов равновесие смещается в сторону обратной реакции.*

Введение катализатора в систему не влияет на смещение положения химического равновесия, поскольку катализатор одинаково увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции.

# 6

РАСТВОРЫ  
SOLUTIONS  
ERGINLER

## 溶液

### 6.1 Основные понятия

*Раствором* называется термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или большего числа компонентов.

Составными частями раствора являются растворитель и растворенное вещество. Компонент, в среде которого равномерно распределено растворенное вещество, называется растворителем. Агрегатное состояние растворителя при образовании раствора не изменяется. Если раствор состоит из двух

жидких веществ, способных неограниченно смешиваться между собой, понятия растворитель и растворенное вещество трудно разграничить. Растворителем в этом случае считается компонент, которого больше.

Для выражения состава раствора используют отношение массы (или количества) растворенного вещества к массе (или объему) раствора (или растворителя).

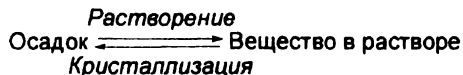
Растворы бывают жидкие, твердые и газообразные. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы.

Растворы с размером частиц менее  $10^{-9}$  м называются *истинными* растворами. Они состоят из молекул, атомов или ионов растворенного вещества и растворителя. Данные растворы представляют собой гомогенные системы, внутри которых отсутствуют поверхности раздела. Все части истинного раствора однородны по составу и свойствам.

Истинные растворы следует отличать от гетерогенных систем: коллоидных растворов и суспензий/эмульсий. Коллоидные растворы (размер частиц от  $10^{-9}$  м до  $10^{-7}$  м) образуют вещества с очень большими молекулами - макромолекулами (белки, синтетические полимеры и т.д.) или агрегаты ионов или молекул малорастворимых соединений. Суспензии и эмульсии являются грубодисперсными системами (размер частиц более  $10^{-7}$  м) и представляют собой взвесь твердого вещества в жидкости, либо одного жидкого вещества в другом соответственно. В отличие от истинных растворов частицы растворенных веществ в гетерогенных системах можно наблюдать с помощью оптических методов (микроскопия), а в ряде грубодисперсных систем и визуально. В дальнейшем в данном методическом руководстве под термином "растворы" следует понимать только истинные растворы.

## 6.2 Процесс растворения. Строение растворов

Растворение твердых веществ в жидкостях можно представить следующим образом. Под влиянием растворителя от поверхности твердого вещества постепенно отрываются молекулы или ионы и в результате диффузии равномерно распределяются по всему объему раствора. Процесс растворения носит обратимый характер, т.е. параллельно с растворением идет кристаллизация растворенного вещества. Причем скорость кристаллизации увеличивается по мере увеличения концентрации раствора. В определенный момент времени скорость растворения вещества становится равной скорости его кристаллизации, т.е. сколько частиц вещества будет переходить в раствор в единицу времени, столько же частиц будет и выделяться. Наступает динамическое равновесие:



Концентрация раствора в данных условиях перестает увеличиваться и раствор становится насыщенным. *Насыщенным* называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.

Частицы в растворе удерживаются в жидкой фазе силами нековалентных взаимодействий. При этом в растворе можно выделить три типа взаимодействий:

а) между частицами растворителя;

- б) между частицами растворенного вещества и частицами растворителя;  
 в) между частицами растворенного вещества.

Первые два типа взаимодействий характерны для любого раствора. Третий тип взаимодействия становится ощутимым лишь в растворах высокой концентрации. В разбавленном растворе при низкой концентрации растворенного вещества частицы последнего практически не встречаются друг с другом, и взаимодействие между ними практически не оказывает значительного влияния на свойства раствора. Раствор, в котором можно пренебречь взаимодействием частиц растворенного вещества называется *предельно разбавленным раствором*. В случае растворов, образованных веществами имеющими сходную химическую природу и близкие размеры частиц, закономерности характерные для предельно разбавленных растворов сохраняются и для высоких концентраций. Растворы такого типа называются *идеальными*.

Слой молекул растворителя прилегающий к частице растворенного вещества называется *сольватной оболочкой*. Образование этой оболочки называется *сольватацией* растворенного вещества. Частица растворенного вещества вместе с сольватной оболочкой называется *сольватом*, или в случае водных растворов *гидратом*.

Сольват имеет специфическую структуру даже в том случае, когда между растворенным веществом и растворителем существуют только Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Если же между частицами растворенного вещества и растворителя существует специфическое взаимодействие, например, образование водородной связи, говорят о *специфической сольватации*.

### 6.3 Основные способы выражения состава растворов

1. *Молярная концентрация* ( $C_M$ ,  $C$ ;  $M$ ) – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора (моль/л):

$$C_M = \frac{n_{p.v.-va}}{V_{p.-pa}}$$

Молярную концентрацию вещества часто обозначают в виде химической формулы вещества, заключенной в квадратные скобки, например,  $C_M (HCl) = [HCl]$ . Размерность молярной концентрации часто обозначают только одной буквой  $M$ , например  $C_M (NaOH) = 0.5$  моль/л =  $0.5 M$ .

2. *Массовая доля или процентное содержание* ( $\omega$ ,  $C\%$ ) – число граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 граммах раствора:

$$\omega = \frac{m_{p.v.-va}}{m_{p.-pa}} \cdot 100\%$$

Массовая доля – безразмерная величина, её часто выражают в процентах.

3. *Эквивалентная концентрация или нормальность* ( $C_N$ ,  $N$ ) – число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора (моль·эquiv/л):

$$C_N = \frac{n_{Э p.v.-va}}{V_{p.-pa}}$$

Размерность эквивалентной концентрации часто обозначают только одной буквой  $n$ , например  $C_N (H_2SO_4) = 2$  моль·эquiv/л =  $2 n$ .



4. Моляльная концентрация или моляльность ( $C_m$ ) – число молей растворенного вещества, приходящихся в 1 кг (1000 г) растворителя (моль/кг):

$$C_m = \frac{n_{p.v-ва}}{m_{p-ля}}.$$

5. Молярная доля растворенного вещества ( $N_{p.v-ва}$ ) – отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей растворенного вещества и растворителя:

$$N_{p.v-ва} = \frac{n_{p.v-ва}}{n_{p.v-ва} + n_{p-ля}}$$

Молярная доля – безразмерная величина.

#### 6.4 Коллигативные свойства растворов

К коллигативным относятся такие свойства растворов, которые определяются только концентрацией растворенного вещества и не зависят от химического состава раствора. Коллигативные свойства относятся только к растворам, содержащим *нелетучие* растворимые вещества.

1. *Понижение температуры замерзания раствора.* При понижении температуры в чистом растворителе происходит постепенное уменьшение кинетической энергии частиц. Силы притяжения становятся преобладающими. Поэтому при определенной температуре ( $T_{кр}$ ) все частицы оказываются фиксированными в определенных положениях – узлах кристаллической решетки. В растворах же частицы растворенного вещества препятствуют образованию строго упорядоченной кристаллической структуры. В результате температура замерзания раствора оказывается меньшей, чем у чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания раствора ( $\Delta T_{кр}$ ) определяется из соотношения:

$$\Delta T_{кр} = K \cdot C_m, \quad (6.1)$$

где  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя,  $C_m$  – моляльная концентрация раствора. Криоскопическая постоянная определяется природой растворителя, для воды её величина составляет 1,86.

2. *Понижение давления насыщенного пара растворителя.* Частицы чистого растворителя могут переходить в газовую фазу со всей поверхности жидкости, а в растворе частицы растворенного вещества затрудняют такой переход (рис. 6.1). Поскольку растворимое вещество нелетуче, то давление пара создается исключительно частицами растворителя и, следовательно давление насыщенного пара над раствором будет меньше, чем над чистым растворителем.

Понижение давления насыщенного пара растворителя ( $\Delta p$ ) можно определить по закону Рауля:

$$\Delta p = N_{p.v-ва} p^0, \quad (6.2)$$

где  $N_{p.v-ва}$  – молярная доля растворенного вещества,  $p^0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем.

3. *Повышение температуры кипения раствора.* Как уже было показано выше, частицы растворенного вещества мешают молекулам растворителя покидать поверхность раствора. По этой причине не только понижается давление насыщенного пара, но и повышается температура кипения раствора.

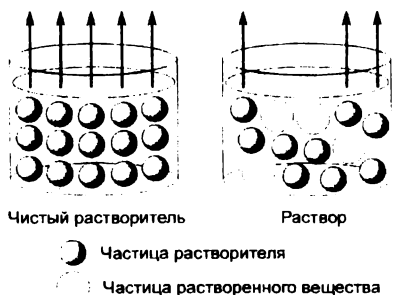


Рисунок 6.1 Схема, иллюстрирующая причину понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором.

Повышение температуры кипения раствора ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) определяется из соотношения:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m, \quad (6.3)$$

где  $E$  – эбуллиоскопическая постоянная растворителя,  $C_m$  – молярная концентрация раствора. Эбуллиоскопическая постоянная определяется природой растворителя, для воды её величина составляет 0,51.

4. *Осмотическое давление.* Осмосом называется самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора или чистого растворителя в более концентрированный раствор. Полупроницаемой называется мембрана, которая пропускает частицы растворителя, но непроницаема для частиц растворенного вещества. *Осмотическим давлением* ( $\pi$ ) называется давление, которое нужно приложить к концентрированному раствору, чтобы воспрепятствовать переносу растворителя через полупроницаемую мембрану. Для расчета осмотического давления используется закон Вант-Гоффа:

$$\pi = C_m \cdot R \cdot T, \quad (6.4)$$

где  $C_m$  – молярная концентрация раствора,  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ),  $T$  – температура в К ( $T = t + 273$ ).

При решении задач на расчет осмотического давления важно правильно учесть размерность величин. Для того, чтобы получить значение  $\pi$  в паскалях, размерность концентрации должна быть выражена в моль/ $\text{м}^3$  ( $1 \text{ моль/м}^3 = 1000 \text{ моль/л}$ ).

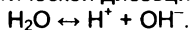
В случае растворов, содержащих диссоциирующие вещества коллигативные свойства проявляются наиболее сильно. Фактор, учитывающий распад электролитов в растворах на ионы называется *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа* ( $i$ ). Он показывает во сколько раз увеличилось общее количество частиц растворенного вещества в результате диссоциации. Поэтому в случае электролитов для расчета коллигативных свойств следует использовать следующие формулы:

$$\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot K \cdot C_m \quad \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m \quad \pi = i \cdot C_m \cdot R \cdot T$$

$$\Delta p = p^0 \frac{i \cdot n_{\text{р.в-ва}}}{n_{\text{р-ля}} + i \cdot n_{\text{р.в-ва}}},$$

где  $n_{\text{р.в-ва}}$  – число молей растворенного вещества,  $n_{\text{р-ля}}$  – число молей растворителя.

*Гидролизом солей* называется нарушение ионного равновесия воды ионами соли, приводящее к образованию слабого электролита и изменению водородного показателя (pH) среды. При внесении в воду солей, образованных слабыми кислотами или слабыми основаниями, ионы слабых кислот или слабых оснований связываются с ионами  $H^+$  или  $OH^-$ , образованных при диссоциации воды, с образованием слабого электролита, в результате чего нарушается равновесие электролитической диссоциации воды



В растворе накапливаются ионы  $H^+$  или  $OH^-$ , придавая ему кислую или щелочную реакцию. Следовательно, гидролизу подвергаются соли, в состав которых входят катионы слабого основания или анионы слабой кислоты или те и другие одновременно.

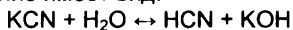
Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (KCl, LiNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т.п.) гидролизу не подвергаются. В этом случае ни катион, ни анион соли не будут связывать ионы воды в малодиссоциированные продукты, поэтому равновесие диссоциации воды не нарушается ( $[H^+] = [OH^-]$ ). Реакция среды в растворах таких солей нейтральная (pH = 7).

### 7.1 Гидролиз по аниону

Гидролиз по аниону протекает в водных растворах солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями (KCN, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и т.п.). Различают простой (одноступенчатый) и сложный (многоступенчатый) гидролиз.

*Простой (одноступенчатый) гидролиз.* В качестве примера рассмотрим гидролиз цианида калия KCN. Данная соль образована сильным основанием KOH и слабой одноосновной кислотой HCN. При растворении в воде KCN полностью диссоциирует на ионы  $K^+$  и  $CN^-$ . Катионы  $K^+$  не могут связывать ионы  $OH^-$  воды, так как KOH - сильный электролит. Анионы  $CN^-$  связывают ионы  $H^+$  воды, в результате чего в растворе появляются молекулы слабой кислоты HCN и гидроксид-ионы  $OH^-$ .

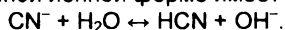
Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:

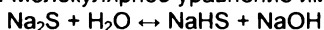


Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита (HCN) и изменение pH среды (гидроксогруппа  $OH^-$  придаёт раствору щелочную реакцию).

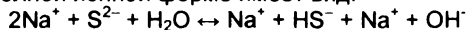
*Сложный (многоступенчатый) гидролиз.* В качестве примера рассмотрим гидролиз сульфида натрия Na<sub>2</sub>S. Данная соль образована сильным основанием NaOH и слабой двухосновной кислотой H<sub>2</sub>S. При растворении в воде Na<sub>2</sub>S

полностью диссоциирует на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{S}^{2-}$ . Катионы  $\text{Na}^+$  не могут связывать ионы  $\text{OH}^-$  воды, так как  $\text{NaOH}$  – сильный электролит. Анионы  $\text{S}^{2-}$  связывают ионы  $\text{H}^+$  воды, в результате чего в растворе появляются: на первой ступени гидролиза – сложный анион  $\text{HS}^-$  и гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ , а на второй ступени – молекулы слабой кислоты  $\text{H}_2\text{S}$  и гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ .

*I ступень гидролиза.* Молекулярное уравнение имеет вид:



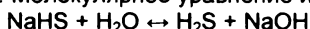
Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



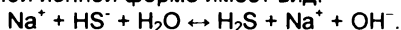
Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



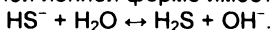
*II ступень гидролиза.* Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита ( $\text{NaHS}$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ) и изменение pH среды (гидроксогруппа  $\text{OH}^-$  придаёт раствору щелочную реакцию).

При комнатной температуре гидролиз протекает только по первой ступени, поскольку  $\text{HS}^-$  (продукт первой ступени) является более слабым электролитом, чем  $\text{H}_2\text{S}$  (продукт второй ступени).

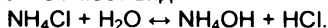
При гидролизе по аниону (солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием) в растворе создаётся избыток гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  и реакция раствора будет щелочной ( $\text{pH} > 7$ ).

## 7.2 Гидролиз по катиону

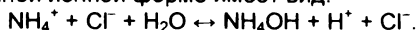
Гидролиз по катиону протекает в водных растворах солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  и т.п.). Различают простой (одноступенчатый) и сложный (многоступенчатый) гидролиз.

*Простой (одноступенчатый) гидролиз.* В качестве примера рассмотрим гидролиз хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Данная соль образована слабым однокислотным основанием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и сильной кислотой  $\text{HCl}$ . При растворении в воде  $\text{NH}_4\text{Cl}$  полностью диссоциирует на ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Анионы  $\text{Cl}^-$  не могут связывать ионы  $\text{H}^+$  воды, так как  $\text{HCl}$  – сильный электролит. Катионы  $\text{NH}_4^+$  связывают ионы  $\text{OH}^-$  воды, в результате чего в растворе появляются молекулы слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$  и ионы  $\text{H}^+$ .

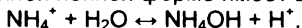
Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:

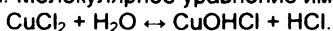


Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и изменение pH среды (ион  $\text{H}^+$  придаёт раствору кислую реакцию).

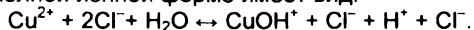
*Сложный (многоступенчатый) гидролиз.* В качестве примера рассмотрим гидролиз хлорида меди (II)  $\text{CuCl}_2$ . Данная соль образована слабым двухкислотным основанием  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и сильной кислотой  $\text{HCl}$ .

При растворении в воде  $\text{CuCl}_2$  полностью диссоциирует на ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ . Анионы  $\text{Cl}^-$  не могут связывать ионы  $\text{H}^+$  воды, так как  $\text{HCl}$  – сильный электролит. Катионы  $\text{Cu}^{2+}$  связывают ионы  $\text{OH}^-$  воды, в результате чего в растворе появляются: на первой стадии гидролиза сложный катион  $\text{CuOH}^+$  (катион основной соли  $\text{CuOHCl}$ ) и ионы  $\text{H}^+$ , а на второй ступени молекулы слабого основания  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и ионы  $\text{H}^+$  (теоретически). В обычных условиях гидролиз протекает только по первой ступени, так как ионы  $\text{CuOH}^+$  диссоциируют намного труднее, чем молекулы  $\text{CuCl}_2$ . Гидролиз по второй ступени протекает слабо (и при соответствующих условиях) и обычно образования молекулы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  не происходит. Таким образом, соль гидролизуется по катиону.

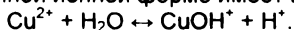
*I ступень гидролиза.* Молекулярное уравнение имеет вид:



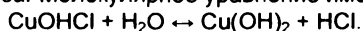
Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



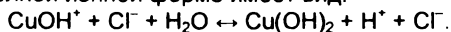
Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



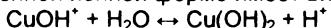
*II ступень гидролиза.* Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:

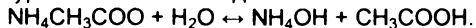


Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита ( $\text{CuOHCl}$  или  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) и изменение pH среды (в растворе создаётся избыток ионов водорода  $\text{H}^+$ , что придаёт раствору кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ )).

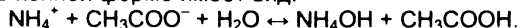
### 7.3 Гидролиз по катиону и по аниону

Гидролиз по катиону и по аниону одновременно протекает в водных растворах солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и т.п.). В этом случае с водой взаимодействует как катион слабого основания, так и анион слабой кислоты. В качестве примера рассмотрим гидролиз ацетата аммония  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ . Данная соль образована слабым основанием  $\text{NH}_4\text{OH}$  (гидроксидом аммония) и слабой уксусной кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Гидролиз протекает в одну ступень, среда близка к нейтральной.

Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в ионной форме имеет вид:



pH раствора при протекании гидролиза по катиону и по аниону зависит от относительной силы кислоты и основания. Мерой силы кислоты и основания является константа диссоциации соответствующего слабого электролита ( $K_{\text{дис}}$ ). Если константа диссоциации слабого основания больше, чем слабой кислоты, то раствор имеет слабощелочную реакцию, если константа диссоциации слабой кислоты больше, чем слабого основания, то раствор приобретает слабокислую реакцию, а если они примерно равны, то – нейтральную.

#### 7.4 Полный гидролиз

Процесс гидролиза по катиону и аниону часто бывает необратимым, как в случае гидролиза сульфида алюминия  $Al_2S_3$ .



Сульфиды и карбонаты хрома (III), железа (III) и алюминия в водных растворах подвергаются полному гидролизу с образованием нерастворимых продуктов. В этом случае реакция раствора зависит от степени диссоциации продуктов гидролиза – кислоты и основания. Если  $[H^+] > [OH^-]$ , то среда кислая, а если  $[H^+] < [OH^-]$  – щелочная. Необратимый гидролиз, протекающий в системе при взаимодействии солей слабых оснований, образованных катионами  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , с солями слабых кислот (сульфидов, карбонатов), служит причиной того, что в осадок выпадают не сульфиды или карбонаты этих катионов, а соответствующие им гидроксиды.

Необратимо гидролизующиеся соли невозможно получить в результате реакции обмена в водных растворах. Например, вместо ожидаемого  $Cr_2S_3$  при смешивании водных растворов  $CrCl_3$  и  $Na_2S$  образуется осадок  $Cr(OH)_3$  и выделяется газообразный  $H_2S$ .



Для полного протекания гидролиза нужно, чтобы соль была образована очень слабой кислотой и очень слабым основанием. Кроме того, желательно, чтобы один из продуктов гидролиза, уходил из сферы реакции в виде газа. Поэтому полному гидролизу подвергаются обычно соли газообразных или неустойчивых кислот: сероводородной, угольной, отчасти сернистой. К ним примыкают вещества, которые в обычном понимании уже не являются солями: нитриды, фосфиды, карбиды, ацетилениды, бориды. Полностью гидролизуются также алкогалаты.

Гидролиз осложняет протекание многих других реакций обмена. Так, при взаимодействии карбоната натрия с сульфатом меди в осадок обычно выпадает основной карбонат меди  $(CuOH)_2CO_3$ .

---

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ COORDINATION COMPLEX KOMPLEKS BIRLEŞMELERİ

# 8

## 配位化合物

---

### 8.1 Координационная теория Вернера

Вещества, которые образуются путём взаимного сочетания более простых соединений получили название *комплексных*.

Способность многих элементов образовывать комплексные соединения является одной из причин многообразия веществ в неорганической химии. Уже в XVIII веке стал накапливаться фактический материал о существовании соединений, специфически диссоциирующих в растворах. В отличие от обычных электролитов ( $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $NaCl$ ), которые в растворах сразу распадаются на составляющие их ионы, комплексные соединения диссоциируют не полностью. Вопрос о строении комплексных соединений оставался открытым долгое время до тех пор, пока в 1893 году швейцарский химик Альфред Вернер не создал свою теорию, получившую название *координационной*. Основные положения данной теории следующие:

1. Большая часть элементов способна выступать в качестве комплексообразователей проявляя при этом два типа валентности: основную, соответствующую степени окисления, и побочную, соответствующую координационному числу.

2. Элемент-комплексообразователь стремится к насыщению и главной и побочной валентности. При этом главная валентность насыщается только анионами, а побочная и анионами и нейтральными молекулами.

3. Комплексные соединения характеризуются строго определенной геометрической формой.

А. Вернер также предложил комплексным соединением называть вещество, в узлах кристаллической решётки которого находятся сложные частицы, построенные за счёт координации одним атомом (ионом) электронейтральных молекул или противоположно заряженных ионов и способные к самостоятельному существованию в растворах.

## 8.2 Химическая связь в комплексных соединениях

Рассмотрим образование химической связи в  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Основу данного соединения составляет ион  $\text{Al}^{3+}$ , который называется *комплексообразователем* или *центральной ионом*. Алюминий – это элемент III группы третьего периода. В основном состоянии у атома алюминия – три электронных слоя, а на внешнем слое находятся три электрона. Его электронная конфигурация может быть записана в виде формулы  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 3d^0$ . Ион  $\text{Al}^{3+}$  образуется, когда нейтральный атом теряет три электрона (рисунок 8.1). Таким образом, у данного иона имеются свободные (незанятые) атомные орбитали с низкой энергией.

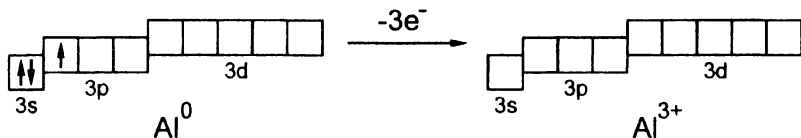


Рисунок 8.1 Схема образования иона  $\text{Al}^{3+}$ .

Молекулы воды группируются (координируются) вокруг иона  $\text{Al}^{3+}$  и называются *лигандами*. Кислород – это элемент VI группы второго периода. В основном состоянии у атома кислорода – два электронных слоя, а на внешнем слое находятся шесть электронов. Его электронная конфигурация может быть записана в виде формулы  $1s^2 2s^2 2p^4$ . При образовании молекулы воды два неспаренных электрона атома О участвуют в образовании двух ковалентных связей с атомами водорода. Две неподелённые электронные пары атома кислорода за счёт взаимного отталкивания между собой и связями О–Н придают молекуле воды угловую форму (рисунок 8.2).

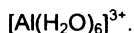


Рисунок 8.2 Схема образования молекулы воды.

Поскольку у иона  $Al^{3+}$  имеются свободные атомные орбитали с низкой энергией, а у молекулы воды есть неподелённые электронные пары, то между ними возникает ковалентная связь по *донорно-акцепторному* механизму. При этом ион  $Al^{3+}$  является *акцептором* и предоставляет свои вакантные орбитали для неподелённых электронных пар атома кислорода молекул воды, которые являются *донорами* (рисунок 8.3).

Число, показывающее, сколько лигандов присоединилось к комплексообразователю называется *координационным числом*. В рассматриваемом случае координационное число равно 6.

Комплексообразователь и лиганды вместе образуют *внутреннюю сферу* или *комплексный ион (комплекс)*, который способен к самостоятельному существованию в растворе. На письме формулу комплексного иона принято заключать в квадратные скобки:



Заряд комплексного иона определяется как алгебраическая сумма зарядов комплексообразователя и всех лигандов. В рассматриваемом случае:

	+ 3	+ 6	× 0	= +3
Заряд комплексообразователя $Al^{3+}$		Число лигандов (координационное число)	Заряд лиганда $H_2O^0$	Заряд комплексного иона

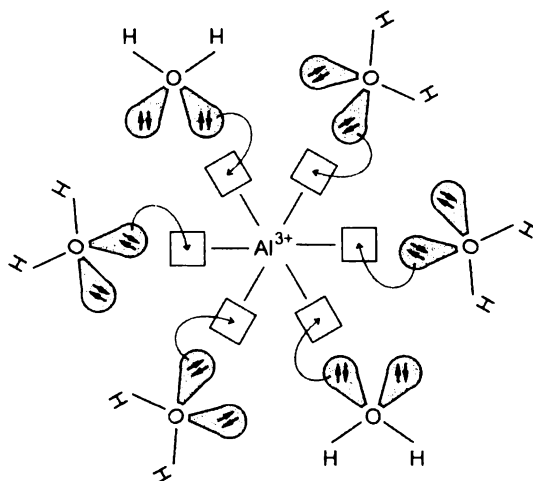
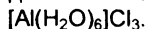


Рисунок 8.3 Схема образования донорно-акцепторных связей в комплексном ионе  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ .

Для нейтрализации заряда комплексного иона в состав комплексного соединения входят *противоионы внешней сферы*. В рассматриваемом случае – это ионы  $Cl^-$ . Для полной нейтрализации заряда +3 необходимо три отрицательно заряженных иона  $Cl^-$ . С учётом этого окончательная формула рассматриваемого комплексного соединения имеет вид:





Химическая связь между комплексным ионом и противоионами внешней сферы носит *ионный* характер. Если комплексный ион не имеет заряда, то внешней сферы у него нет, например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$ .

Если лигандами служат ионы, имеющие заряд, противоположный заряду комплексообразователя, между ними дополнительно к донорно-акцепторной связи возникает *электростатическое (кулоновское)* взаимодействие. Например, в соединении  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  комплексообразователем служит ион  $\text{Fe}^{3+}$ , лигандами – ионы  $\text{CN}^-$ . Их взаимные заряды противоположны, поэтому помимо донорно-акцепторной связи в комплексном ионе возникает и электростатическое притяжение между комплексообразователем и лигандами.

### 8.3 Состав комплексных соединений

Поскольку связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму понятно, что наиболее эффективными комплексообразователями будут атомы или ионы имеющие свободные атомные орбитали с низкой энергией, а лучшими лигандами будут молекулы или ионы, имеющие неподелённые электронные пары.

Действительно, типичными комплексообразователями являются d-элементы Периодической системы. Для них характерно наличие вакантных электронных орбиталей, низких по энергии (ns, np, (n-1)d), кроме того, они обладают высокой электроотрицательностью ( $\chi = 1.23 + 1.75$ ), а значит способны смещать электронную плотность в свою сторону. Это приводит к тому, что d-элементы будут являться сильными акцепторами электронов. Несколько менее характерна способность к комплексообразованию для f-элементов и р-элементов. Щелочные и щелочно-земельные металлы (s-элементы) очень редко образуют комплексные соединения.

Типичными лигандами будут являться ионы или полярные нейтральные молекулы, имеющие неподеленные электронные пары, и небольшие размеры (таблица 8.1). В некоторых особенных случаях лигандами могут быть и неполярные молекулы, например, бензол, азот, кислород.

Таблица 8.1 Типичные лиганды

Ионы-лиганды				Нейтральные молекулы-лиганды	
формула	название	формула	название	формула	название
$\text{F}^-$	фторо-	$\text{CNS}^-$	родано-	$\text{H}_2\text{O}$	аква-
$\text{Cl}^-$	хлоро-	$\text{SO}_4^{2-}$	сульфато-	$\text{NH}_3$	аммин-
$\text{Br}^-$	бromo-	$\text{NO}_2^-$	нитрито-	$\text{CO}$	карбонил-
$\text{I}^-$	иодо-	$\text{O}^{2-}$	оксо-	$\text{NO}$	нитрозил-
$\text{OH}^-$	гидроксо-	$\text{S}^{2-}$	тио-	$\text{N}_2$	дiazот-
$\text{CN}^-$	циано-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато-	$\text{Cl}_2$	дихлор-

*Координационное число* (к.ч.) показывает количество мест, которое может быть занято лигандами во внутренней сфере комплекса. Координационные числа элементов могут принимать значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 12. Координационное число определяется рядом факторов:

– радиус комплексообразователя (*чем больше радиус, тем больше лигандов может разместиться вокруг комплексообразователя, т.е. тем выше к.ч.*);

– степень окисления комплексообразователя (чем выше степень окисления, тем выше эффективный заряд на атоме-комплексобразователе, а значит сильнее будет электростатическое взаимодействие между ним и лигандами, и, следовательно большее число лигандов может быть присоединено к центральному атому, т.е. к.ч. будет больше);

– заряд лиганда (с увеличением заряда лигандов, увеличивается и электростатическое взаимодействие между ними, а значит и уменьшается их количество, которое может быть координировано вокруг комплексообразователя);

– размер лиганда (с увеличением размера лиганда увеличивается место, которое он занимает во внутренней сфере, препятствуя таким образом присоединению других лигандов, т.е. к.ч. будет меньше).

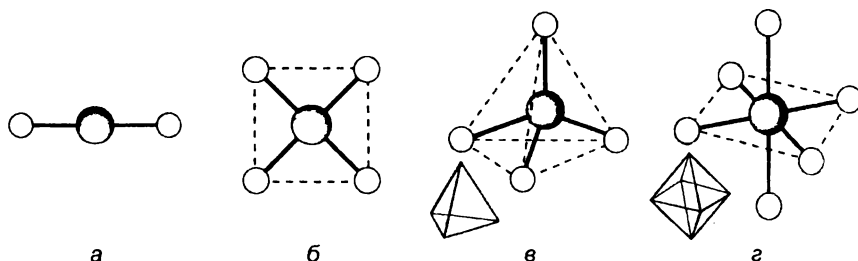


Рисунок 8.4 Пространственная конфигурация комплексных соединений: а – линейная (к.ч. = 2), б – плоский квадрат (к.ч. = 4), в – тетраэдр (к.ч. = 4), г – октаэдр (к.ч. = 6); темными кружками обозначен комплексообразователи, белыми кружками – лиганды.

Наиболее характерны для комплексных соединений координационные числа 2, 4 и 6. Это объясняется образованием в данных случаях комплексов высокосимметричного строения. Так, в большинстве случаев комплексы с координационным числом 2 имеют линейное строение. Для комплексов с к.ч.=4 соответствует две возможные конфигурации: плоский квадрат и тетраэдр. Шестикоординированные комплексы, как правило, имеют октаэдрическое строение (рисунок 8.4).

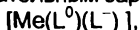
#### 8.4 Номенклатура комплексных соединений

Требования к номенклатуре комплексных соединений устанавливаются Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Рассмотрим данные требования подробнее.

1. *Порядок перечисления ионов.* Название комплексного соединения состоит из названия комплексного иона и противоиона. Первым указывается название аниона в именительном падеже, затем – название катиона в родительном падеже. Формула комплексного иона заключается в квадратные скобки.

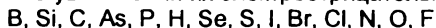
2. *Название лигандов.* К названиям анионов прибавляется окончание *-о*. Названия нейтральных молекул остаются без изменений за исключением  $\text{NH}_3$  (аммин),  $\text{H}_2\text{O}$  (аква),  $\text{CO}$  (карбонил) (таблица 1.1).

3. *Порядок перечисления лигандов.* Лиганды (L) в комплексном соединении перечисляются следующим образом: вначале указываются электронейтральные лиганды, затем – лиганды с отрицательным зарядом (анионные лиганды)



где Me – комплексобразователь.

При перечислении лигандов руководствуются *практическим рядом неметаллов*, основанном на увеличении их электроотрицательности:



Лиганды, одинаковые по типу заряда, но разные по химическому составу, записывают в соответствии с *практическим рядом неметаллов*, а именно по порядку расположения в этом ряду их первых (слева) элементов независимо от сложности лигандов. Поэтому H<sub>2</sub>O будет записан в формуле комплекса ранее, чем NH<sub>3</sub>, поскольку водород (H) стоит в ряду раньше, чем азот (N).

Названия лигандов дефисом не разделяются.

4. *Количество лигандов.* Перед одинаковыми лигандами ставится приставка указывающая их количество (2 - ди, 3 - три, 4 - тетра, 5 - пента, 6 - гекса, 7 - гепта, 8 - окта, 9 -нона и т.д.).

5. *Окончание названий комплексов.*

– анионные комплексы. В тех случаях, когда во внешнюю сферу входят только ионы водорода, то комплекс имеет окончание *–овая (-евая) кислота*. Во всех других случаях используется латинское наименование элемента-комплексобразователя и окончание *-ат*;

– катионные и нейтральные комплексы. Специфических названий у комплексов нет. Используется русское название элемента.

Латинские названия некоторых элементов-комплексобразователей приведены в табл. 8.2.

6. *Степень окисления комплексобразователя.* Записывается в круглых скобках римскими цифрами после названия комплексного иона.

7. *Порядок чтения формулы.* Формулы комплексных соединений читают строго *справа налево*, соблюдая указанный в формуле порядок расположения лигандов.

*Примеры:*

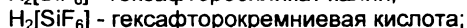
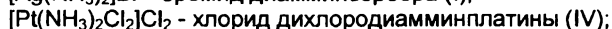
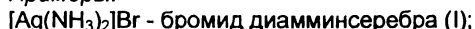


Таблица 8.2 Русские и латинские названия некоторых элементов-комплексобразователей.

Символ	Русское и латинское название	Символ	Русское и латинское название	Символ	Русское и латинское название
Ag	серебро- <i>аргентум</i>	Cu	медь- <i>купрум</i>	Pb	свинец- <i>плюмбум</i>
As	мышьяк- <i>арсеникум</i>	Fe	железо- <i>феррум</i>	Si	кремний- <i>силициум</i>
Au	золото- <i>аурум</i>	Hg	ртуть- <i>гидраргирум*</i>	Sn	олово- <i>станнум</i>

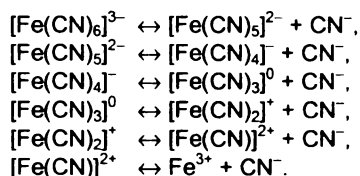
\*-анионные комплексные ионы ртути имеют название *меркуриаты*

## 8.5 Особенности электролитической диссоциации комплексных соединений

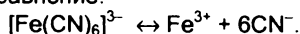
Характерной особенностью комплексных соединений является их специфическая диссоциация. Первоначально, при растворении комплексного соединения происходит его полная диссоциация на комплексный ион и противоионы внешней сферы. Т.е. комплексный ион ведет себя как индивидуальная частица. Этот процесс имеет необратимый характер и получил название *первичной диссоциации*:



Лишь затем происходит частичная диссоциация комплексного иона на составляющие его лиганды и ион-комплексобразователь. Данный процесс получил название *вторичной диссоциации*. Протекает он в несколько стадий, на каждой из которых отщепляется только один лиганд. Все стадии имеют обратимый характер:



При этом отщепление каждого последующего лиганда становится все менее и менее вероятным. Для вторичной диссоциации комплексного иона можно записать суммарное уравнение:



Поскольку данный процесс обратимый, согласно закону действующих масс можно записать выражение для его константы равновесия:

$$K_{нест.} = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}$$

Данная константа получила название *константы нестойкости* комплексного иона ( $K_{нест.}$ ). Для многих ионов ее значение определено экспериментально и занесено в специальные справочники. Размерность константы определяется строением комплекса и пропорциональна размерности концентрации (моль/л). В справочных данных размерность  $K_{нест.}$  не указывается. Величины константы нестойкости для некоторых комплексных ионов приведены в таблице 8.3.

Константа нестойкости является мерой стабильности комплексного иона в водных растворах: чем *больше*  $K_{нест.}$ , тем *менее* устойчив комплексный ион, и наоборот, чем *меньше*  $K_{нест.}$ , тем комплексный ион *более* устойчив.

Некоторые комплексные соединения обладают настолько высокими значениями константы нестойкости, что при их растворении в воде комплексный ион сразу же подвергается полной диссоциации. Т.е. происходит распад не только на внутреннюю и внешние сферы, а на все составляющие соединения ионы. Такие соединения получили название *двойных солей*, к ним относятся, например, карналлит ( $KCl \cdot MgCl_2$ ):

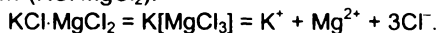


Таблица 8.3 Константы нестойкости некоторых комплексных ионов.

Ион	$K_{нест.}$	Ион	$K_{нест.}$	Ион	$K_{нест.}$
$Ag(NH_3)_2^+$	$9.3 \cdot 10^{-8}$	$BiCl_6^{3-}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	$6.3 \cdot 10^{-21}$
$AgBr_4^{3-}$	$6.3 \cdot 10^{-10}$	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$7.6 \cdot 10^{-8}$	$Hg(CN)_4^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$AgI_4^{3-}$	$1.8 \cdot 10^{-14}$	$CdI_4^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$1.9 \cdot 10^{-9}$
$Ag(S_2O_3)_3^{3-}$	$2.5 \cdot 10^{-14}$	$Co(NH_3)_6^{2+}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$	$PbI_4^{2-}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
$AlF_6^{3-}$	$1.4 \cdot 10^{-20}$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$3.5 \cdot 10^{-10}$
$Au(CN)_2^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$	$Zn(OH)_4^{2-}$	$3.6 \cdot 10^{-16}$
$Bi(CNS)_6^{3-}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$	$Zn(CN)_4^{2-}$	$1.3 \cdot 10^{-17}$

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ  
REDOX (REDUCTION-OXIDATION) REACTIONS  
OKISLENME-DIKELDILME REAKSIYASY**

**9**

**氧化还原反应**

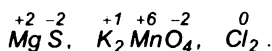
**9.1 Степень окисления**

*Степень окисления* – это заряд, который приобрел бы атом, если бы все электронные пары химических связей в соединении сместились в сторону атомов более электроотрицательных элементов.

Количественно степень окисления определяется числом валентных электронов, смещённых от атома данного элемента в химическом соединении (*положительная степень окисления*) или к нему (*отрицательная степень окисления*).

При оценке степени окисления не учитывается реальный тип химической связи в соединении. Условно принимается, что все связи имеют ионный характер, а само химическое соединение представляется совокупностью одноатомных ионов.

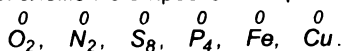
Степень окисления – это безразмерная величина. Она записывается над символом химического элемента, причём вначале указывается знак, а затем значение степени окисления:



Степень окисления может принимать значения от  $-4$  до  $+8$ . В большинстве соединений степень окисления имеет целочисленный характер, но в некоторых веществах ее формальное значение может быть дробным.

Для расчета степени окисления существуют определенные правила:

1 Степень окисления элемента в простом веществе равна 0:



2 Для электронейтральных молекул сумма степеней окисления всех элементов с учетом числа их атомов равна 0.

Для многоатомных ионов сумма степеней окисления всех элементов с учетом числа их атомов равна заряду иона.

Для одноатомных ионов степень окисления элемента равна заряду иона.

серная кислота  $\begin{matrix} +1 & +6 & -2 \\ H_2 & S & O_4 \end{matrix}$   $2 \cdot (+1) + 1 \cdot (+6) + 4 \cdot (-2) = 0.$

сульфат-ион  $\begin{matrix} +6 & -2 \\ S & O_4 \end{matrix}$   $1 \cdot (+6) + 4 \cdot (-2) = -2.$

3 Ряд элементов проявляет постоянную степень окисления:

- фтор (–1);
- кислород (–2), за исключением пероксидов ( $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$  и др.), где его степень окисления равна (–1), фторида кислорода ( $OF_2$ ), где степень окисления кислорода равна (+2) и некоторых других соединений ( $KO_2$ ,  $KO_3$  и др.);
- водород (+1), за исключением гидридов металлов ( $NaNH_2$ ,  $CaH_2$  и др.), где его степень окисления равна (–1);
- щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) (+1);
- щелочно-земельные металлы (Ca, Sr, Ba), а также цинк, бериллий, магний и кадмий (+2).
- алюминий (+3).

4 Металлы в сложных соединениях проявляют только положительную степень окисления.

5 Высшая положительная степень окисления элемента, как правило, численно равна номеру группы элемента в Периодической системе. Исключение составляют фтор, кислород, гелий, неон, аргон, а также элементы подгрупп кобальта и никеля, чья максимальная степень окисления меньше номера группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди максимальная положительная степень окисления больше номера группы.

Низшая отрицательная степень окисления элемента, как правило, численно равна номеру группы элемента минус 8. Это правило применимо лишь к неметаллам IV-VII групп.

Большинство элементов имеет несколько степеней окисления. Так азот может проявлять в химических соединениях степени окисления: –3, –2, –1, 0, +1, +2, +3, +4, +5. Однако не все они будут одинаково устойчивы для данного элемента.

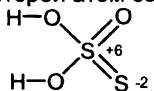
При использовании понятия *степень окисления* важно учесть ряд принципиально важных моментов.

Во-первых, степень окисления элемента *никогда* не соответствует реальному заряду атома в соединении. Так, степень окисления может принимать значения от –4 до +8. В то время как реальный заряд атомов не может быть меньше –1 или больше +2. Даже в соединениях с преимущественно ионным характером связи степень окисления атомов не равна их реальному заряду. В нитрате натрия ( $NaNO_3$ ) степень окисления азота равна +5, а действительный заряд составляет всего лишь +0,4. Аналогичная закономерность характерна и для ковалентных соединений. В хлороводороде ( $HCl$ ) степени окисления водорода и хлора равны +1 и –1, а фактические заряды на этих атомах составляют +0,17 и –0,17 соответственно.

Во-вторых, в ряде соединений для установления степени окисления элемента необходимо знать не только эмпирическую формулу, но и структурную.

Например, в тиосерной кислоте и ее солях тиосульфатах формальная степень окисления серы равна +2. В реальности же атомы серы в данном со-

единении – неравноценны. Атом серы, соединенный с атомами кислорода, имеет степень окисления +6, а второй атом серы имеет степень окисления –2:



По этой же причине понятие степени окисления практически не используется для характеристики органических соединений, имеющих сложное строение.

В-третьих, для химических соединений, не подчиняющихся правилам формальной валентности, понятие степени окисления теряет свой смысл. Так, практически невозможно рассчитать степени окисления элементов в следующих соединениях: Ni<sub>3</sub>Sn, Cr<sub>4</sub>B, CrB<sub>6</sub>, Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, YB<sub>12</sub>, YB<sub>66</sub> и др.

Тем не менее, использование степени окисления позволяет значительно упростить составление формул соединений, подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

## 9.2 Окислительно-восстановительные реакции.

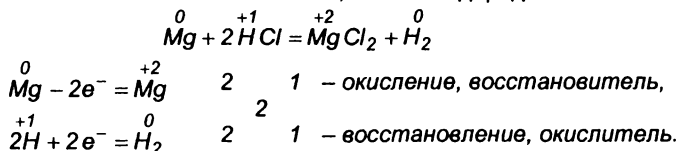
### Типы окислителей и восстановителей

*Окислительно-восстановительные реакции* – это реакции, протекающие с изменением степени окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Процессы окисления-восстановления можно условно соотнести с процессами переноса электронов между атомами. Тогда окисление можно рассматривать как отдачу электронов, а восстановление – как присоединение электронов.

*Окислителем* называется вещество, содержащее атомы, которые принимают электроны. Окислитель в результате химической реакции восстанавливается, поэтому степень окисления элемента-окислителя уменьшается.

*Восстановителем* называется вещество, содержащее атомы, которые отдают электроны. Восстановитель в результате химической реакции окисляется, степень окисления элемента-восстановителя увеличивается.

Рассмотрим взаимодействие металлического магния и соляной кислоты. Атомы магния в ходе реакции теряют по два электрона и окисляются, превращаясь в ионы. В свою очередь ионы водорода наоборот восстанавливаются, присоединяя электроны и превращаясь в молекулы H<sub>2</sub>. Таким образом, атомы магния являются восстановителями, а ионы водорода – окислителями:



Окислительно-восстановительные свойства веществ обусловлены свойствами элементов, входящих в их состав. Функции окислителя и восстановителя могут быть совмещены в одном и том же веществе.

Атомы элементов, находящихся в высшей степени окисления (Co(+3), Sn(+4), N(+5), S(+6), Mn(+7), Xe(+8) и др.) не могут больше отдавать электроны, а способны лишь их присоединять. Поэтому вещества, содержащие элементы *высших* степенях окисления обладают *окислительными* свойствами.

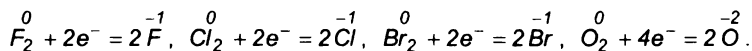
Атомы элементов, находящихся в низшей степени окисления (I(-1), S(-2), P(-3), C(-4) и др.) не могут больше принимать электроны, а способны лишь их отдавать. Поэтому вещества, содержащие элементы *низших* степенях окисления обладают *восстановительными* свойствами.

Атомы элементов, находящихся в промежуточной степени окисления (C(+2), Cl(+3), N(+4), Mn(+6) и др.) в зависимости от внешних условий способны либо отдавать электроны, либо их присоединять. Поэтому вещества, содержащие элементы *промежуточных* степенях окисления обладают *окислительно-восстановительной двойственностью* свойств.

Основные окислители и восстановители можно разделить на несколько групп по их химическому строению. Рассмотрим эти группы подробнее.

#### *Окислители*

*1 Простые вещества* Наиболее активные неметаллы (галогены: F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, кислород O<sub>2</sub>) обладают ярко выраженными окислительными свойствами.



#### *2 Кислородсодержащие кислоты и их соли*

*Азотная кислота (HNO<sub>3</sub>)* Окислительные свойства обусловлены атомом азота, находящимся в степени окисления +5. В зависимости от силы восстановителя продуктами восстановления кислоты являются NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) в которых азот соответственно имеет степень окисления +4, +2, 0 и -3. С понижением концентрации кислоты увеличивается глубина ее восстановления. Часто при восстановлении HNO<sub>3</sub> одновременно протекает несколько химических реакций. В химических реакциях азотной кислоты любой концентрации с металлами водород не образуется.

Соли азотной кислоты – нитраты обладают окислительными свойствами только в очень кислых растворах или в твердом состоянии при высокой температуре.

*Серная кислота (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)* Окислительные свойства обусловлены атомом серы, находящимся в степени окисления +6. В зависимости от силы восстановителя продуктами восстановления кислоты являются SO<sub>2</sub>, S и H<sub>2</sub>S в которых сера соответственно имеет степень окисления +4, 0 и -2. Окислительные свойства присущи только концентрированным растворам кислоты.

Соли серной кислоты – сульфаты окислительными свойствами не обладают.

*Перманганат калия (KMnO<sub>4</sub>)* Окислительные свойства обусловлены атомом марганца, находящимся в максимальной степени окисления +7. Окислительная активность перманганата и глубина его восстановления определяется характером среды. В кислой среде окислительные свойства перманганат-ионов выражены в максимальной степени, продуктом восстановления служат ионы Mn<sup>2+</sup>. В нейтральной среде KMnO<sub>4</sub> восстанавливается до нерастворимого в воде диоксида марганца MnO<sub>2</sub>. В щелочной среде восстановление перманганата калия протекает до K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>.

*Хромат и дихромат калия (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)* Окислительные свойства веществ обусловлены атомом хрома, находящимся в степени окисления +6. Окислительные свойства наиболее выражены в кислой среде (при этом хромат калия переходит в бихромат). Продуктом восстановления является ион Cr<sup>3+</sup>, в котором степень окисления хрома равна +3.



**3 Соединения, содержащие атомы металлов в высоких степенях окисления** Для многих металлов характерно несколько степеней окисления (железо (+2) и (+3), олово (+2) и (+4), кобальт (+2) и (+3) и др.), поэтому атомы металлов могут восстанавливаться переходя в более низкую степень окисления.

**4 Соединения, содержащие водород в степени окисления +1** К данным соединениям относятся, прежде всего, кислоты и вода. Кислоты взаимодействуют с металлами с образованием газообразного водорода. Наиболее сильные восстановители (щелочные и щелочно-земельные металлы, магний и др.) способны восстанавливать водород, входящий в состав воды.

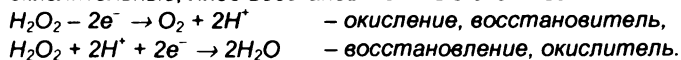
### *Восстановители*

**1 Простые вещества** Поскольку металлы могут находиться только в положительной степени окисления, все они будут являться восстановителями. Однако восстановительная активность металлов различна. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочно-земельные металлы, магний, алюминий, цинк; наименее активные восстановители – это медь, ртуть, серебро, золото, платина. В кислой среде основными продуктами окисления металлов являются соответствующие катионы. Помимо металлов восстановительной способностью обладают и некоторые неметаллы: водород, углерод, фосфор, сера.

**2 Бескислородные кислоты и их соли** Данные соединения (HI, HBr, HCl, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se и др.), чья восстановительная активность обусловлена анионами, в которых атомы неметаллов находятся в низших степенях окисления, при окислении обычно образуют простые вещества (I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, S, Se и др.).

**3 Соединения, содержащие атомы металлов в низких степенях окисления** При окислении этих соединений атомы металлов повышают свою степень окисления (медь от +1 до +2, железо от +2 до +3, таллий от +1 до +3 и т.д.).

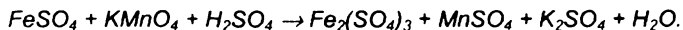
Ряд химических соединений обладает **окислительно-восстановительной двойственностью**. К ним относятся пероксид водорода, азотистая кислота и ее соли – нитриты и некоторые другие вещества. Двойственность свойств этих веществ обусловлена наличием в них атомов элементов, находящихся в промежуточной степени окисления. Так, пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) благодаря кислороду в нехарактерной для него степени окисления –1 в зависимости от свойств реагирующего с ним соединения способен проявлять либо окислительные, либо восстановительные свойства:



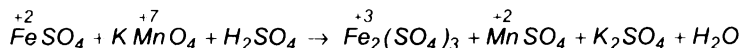
### **9.3 Методы расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций**

Определение коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях осуществляется на основе принципа: количество электронов отданных восстановителем равно количеству электронов принятых окислителем. Для расстановки коэффициентов используется два основных метода: метод электронного баланса и ионно-электронный метод.

Рассмотрим **метод электронного баланса** на примере реакции окисления сульфата железа (II) перманганатом калия:



а) Определяем элементы, которые изменяют в ходе химической реакции степень окисления:

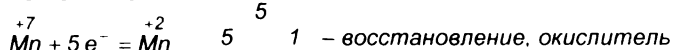
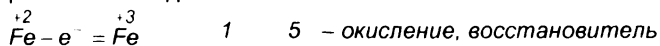


Этими элементами будут являться железо и марганец.

б) В ходе реакции атом железа (+2) превращается в атом железа (+3), т.е. окисляется, увеличивая свою степень окисления на 1, а значит и отдает 1 электрон. Атом марганца (+7) в ходе реакции превращается в атом марганца (+2), т.е. восстанавливается, уменьшая свою степень окисления на 5 за счет приема 5 электронов. Запишем это в виде двух полуреакций:



в) Найдем наименьшее общее кратное для числа отданных и приобретенных электронов (для 1 и 5 это будет 5). Разделим наименьшее общее кратное на число электронов отдаваемых одним атомом восстановителя и на число электронов принимаемых одним атомом окислителя.



Значит на восстановление 1 атома марганца необходимо 5 атомов железа.

г) Расставляем коэффициенты перед соединениями, содержащими атомы железа и марганца:



Для того, чтобы избежать дробных коэффициентов в правой части уравнения, умножаем все коэффициенты на 2.



Затем уравниваем количество атомов металла, не изменяющих свою степень окисления. Поскольку в левой части уравнения два атома калия, значит и в правой тоже должно быть два атома калия.

Далее уравниваем количество кислотных остатков ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). В правой части уравнения  $15+2+1=18$  анионов, значит и в левой части их тоже должно быть 18, причём 10 остатков уже имеются в  $\text{FeSO}_4$ , следовательно перед формулой кислоты нужно поставить 8.



Уравниваем количество атомов водорода. Если в левой части уравнения их 16, то и в правой части тоже должно быть 16 (т.е. 8 молекул воды):



д) Окончательную проверку верности расстановки коэффициентов проводим подсчитывая число атомов кислорода в обеих частях уравнения:

$$\text{левая часть:} \quad 10 \cdot 4 + 2 \cdot 4 + 8 \cdot 4 = 40 + 8 + 32 = 80,$$

$$\text{правая часть:} \quad 5 \cdot 4 \cdot 3 + 2 \cdot 4 + 4 + 8 = 60 + 8 + 4 + 8 = 80.$$

Поскольку число атомов кислорода одинаково, коэффициенты расставлены верно.

Метод электронного баланса универсален. Он одинаково применим к реакциям, происходящим в газовой, жидкой и твердой фазе, к реакциям, протекающим в растворах. Однако в последнем случае метод электронного баланса хоть и позволяет правильно подобрать коэффициенты в реакции, но не дает представления о реальных ионах, принимающих участие в процессах окисления-восстановления.

# 10

## ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ GALVANIC CELLS GALWANIKI ELEMENTLER

### 伽伐尼電池

#### 10.1 Двойной электрический слой. Электродный потенциал

Рассмотрим процессы, протекающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду.

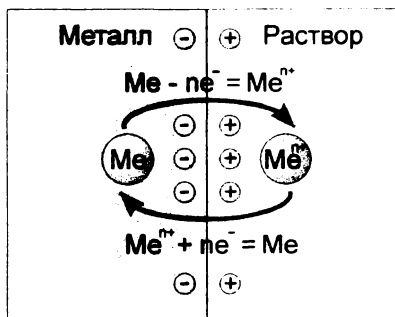
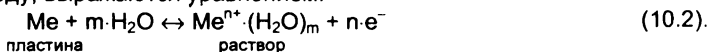


Рисунок 10.1 Схема, иллюстрирующая механизм образование двойного электрического слоя на границе металл-раствор.

Для всех металлов (Me) характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы (катионы) металла ( $Me^{n+}$ ), а электроны остаются на пластинке, в результате чего она приобретает отрицательный заряд. Между отрицательно заряженной поверхностью пластинки и перешедшими в раствор положительными ионами возникает электростатическое притяжение, что препятствует дальнейшему переходу ионов металла в раствор, т.е. процесс растворения металла прекращается. Одновременно развивается противоположный процесс: ионы металла из раствора, подойдя к поверхности пластины, принимают от нее электроны, превращаясь в нейтральные атомы (рис. 10.1). Таким образом, между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:



В реальных системах катионы металлов, находящиеся в растворе, всегда окружены оболочкой из полярных молекул воды, т.е. *гидратированы*. Поэтому более правильно процессы, протекающие при погружении металлической пластинки в воду, выражаются уравнением:



Гидратированные катионы металла (положительный заряд), которые скопились возле поверхности пластинки (отрицательный заряд), обеспечивают возникновение на границе раздела двух фаз (металл-раствор) *двойного электрического слоя (ДЭС)*, характеризующегося некоторой разностью электростатических потенциалов.

Если погрузить пластинку не в воду, а в раствор соли этого же металла, то также возникает ДЭС, но в этом случае возможны два механизма его образования. Если концентрация катионов металла в растворе мала или металл достаточно активный (например, цинк), то равновесие процесса (10.2) сдвигается вправо, вследствие чего пластинка заряжается отрицательно (рис. 10.2.а). В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металл малоактивный (например, медь), равновесие процесса (10.2) сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно (рис. 10.2. б).

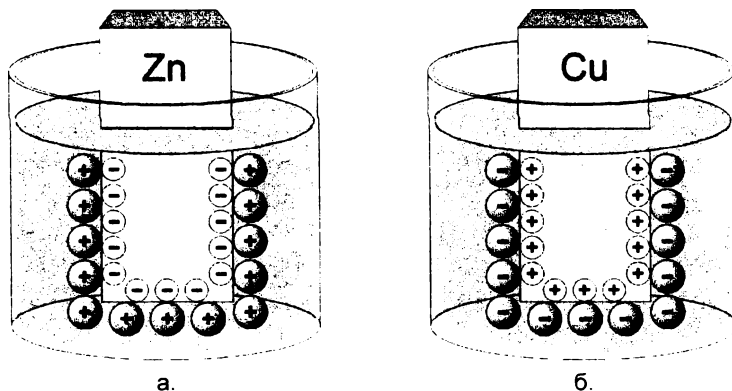


Рис. 10.2 Образование ДЭС в случае активного (цинк) и малоактивного (медь) металлов.

Поскольку в случае двойного электрического слоя металл и жидкая фаза (раствор) имеют заряды противоположного знака, между ними возникает определенная разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом* (E). Электродному потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

Таким образом, пластинка металла и раствор его соли вместе составляют единую окислительно-восстановительную систему, характеризующуюся определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла и растворителя, концентрации его ионов в растворе, от температуры и pH среды.

## 10.2 Стандартный электродный потенциал и методы его измерения

Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике используется его относительное значение, т.е. измеряется разность потенциалов исследуемой системы и потенциалом некоторого электрода сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения обычно используют *водородный электрод*. Потенциал водородного электрода, в котором концентрация (или, более строго, активность) ионов водорода равна 1 моль/л, температура 298К, парциальное давление 101.325 кПа (1 атм.), получил название *стандартного водородного потенциала*, а его численное значение условно принято равным нулю:



Для сравнения электродных потенциалов различных окислительно-восстановительных систем, необходимо, чтобы они также были измеряны при стандартных условиях. Таковыми являются концентрация (активность) всех веществ, кроме растворителя, равная 1 моль/л,  $\text{pH}=0$ , температура 298°К, давление газообразных веществ 101,325 кПа; если в системе есть твердые вещества, то они должны присутствовать в виде самостоятельных чистых фаз. Потенциалы, соответствующие таким условиям, носят название *стандартных электродных потенциалов*, обозначаются  $E^\circ$  и измеряются в Вольтах (В). Значения стандартных электродных потенциалов измеряются экспериментально или рассчитываются на основании термодинамических величин и являются справочными данными.

При использовании справочных данных следует помнить, что:

1. Значения электродных потенциалов в справочниках относят к полуреакции *восстановления* (электроны находятся в *левой* части уравнения);
2. При записи полуреакции в обратном направлении *знак потенциала не изменяется*;
3. При умножении уравнения полуреакции на какое-либо число *значение потенциала не изменяется*.

Стандартные электродные потенциалы могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Знак  $E^\circ$  соответствует заряду данного электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

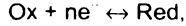
В силу значительных конструктивных трудностей стандартный водородный электрод используется очень редко. Намного чаще на практике в качестве электрода сравнения применяют *хлорсеребряный* электрод. Он представляет собой серебряную проволочку, погруженную в раствор соляной кислоты, в котором взвешен осадок малорастворимого хлорида серебра. Процесс, протекающий на данном электроде выражается уравнением:



Важнейшее практическое значение имеет *стеклянный* электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов водорода ( $\text{H}^+$ ) в растворе. Это позволяет с высокой точностью определять водородный показатель ( $\text{pH}$ ) среды. Различные типы *ион-селективных* электродов служат для химического анализа, например, для определения уровня содержания нитратов в почвах.

## 10.3 Уравнение Нернста

При условиях отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы, записанной в форме:



где Ox - окисленная форма вещества, а Red - его восстановленная форма, определяется по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (10.3).$$

где  $E_{\text{Ox/Red}}$  и  $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$  - соответственно электродный и стандартный электродный потенциалы системы; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; F - постоянная Фарадея; n - число электронов, участвующих в элементарном окислительно-восстановительном процессе (т.е. стехиометрический коэффициент, стоящий перед электронами в уравнении электрохимической реакции); [Ox] и [Red] - молярные концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм соединения.

☑ Индекс Ox от англ. oxidizer - окислитель, индекс Red от англ. reducer - восстановитель

Уравнение Нернста названо в честь его открывателя - немецкого электрохимика, лауреата Нобелевской премии по химии, Вальтера Нернста.

Для удобства расчетов в уравнение Нернста можно подставить значения постоянных ( $R = 8,314 \text{ кДж/(моль К)}$  и  $F = 96494 \text{ Кл/моль}$ ) и перейти от натуральных логарифмов к десятичным (умножая на 2,3). Тогда, при температуре 298К уравнение Нернста примет вид:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ox/Red}} &= E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{8,31 \cdot 298}{n \cdot 96464} \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \end{aligned}$$

Рассмотрим приложение уравнения Нернста для двух практически важных электродов – металлического и водородного.

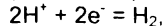
1) В случае *металлического электрода*, представляющего собой пластину соответствующего металла, погруженную в раствор соли данного металла, будет протекать следующая реакция:



При этом окисленной формой будут являться ионы металла:  $[\text{Ox}] = [\text{Me}^{n+}]$ , а восстановленной формой - сам металл:  $[\text{Red}] = [\text{Me}]$ . Поскольку концентрация металла как твердого вещества, является константой, электродный потенциал будет определяться только концентрацией ионов металла, и уравнение Нернста имеет вид:

$$E(\text{Me}^{n+} / \text{Me}) = E^{\circ}(\text{Me}^{n+} / \text{Me}) + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}] \quad (10.4).$$

2) В случае *водородного электрода*, где протекает следующая реакция:



окисленной формой являются ионы водорода:  $[\text{Ox}] = [\text{H}^+]$ , а восстановленной формой - газообразный водород:  $[\text{Red}] = [\text{H}_2]$ . Так как газообразный водород непрерывно удаляется из зоны реакции, электродный потенциал определяется только концентрацией ионов водорода  $\text{H}^+$ :

$$E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = E^{\circ}(\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 = E^{\circ}(\text{H}^+ / \text{H}_2) + 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

Поскольку стандартный потенциал водородного электрода равен нулю ( $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)=0\text{В}$ ) и учитывая, что  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , получаем:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.059\text{pH} \quad (10.5).$$

Формула (10.5) позволяет определять потенциал водородного электрода при различных значениях pH. Так, в нейтральной среде ( $\text{pH} = 7$ )  $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.0597 \approx -0.41\text{В}$ .

#### 10.4 Электрохимический ряд напряжений металлов

Если расположить металлы в порядке увеличения их стандартных электродных потенциалов, то получится *электрохимический ряд напряжений металлов* (часто используется название - *ряд стандартных электродных потенциалов*) (таблица 10.1).

Таблица 1.1 Электрохимический ряд напряжений металлов

Полуреакция	$E^\circ$ , В	Полуреакция	$E^\circ$ , В
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.045	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- = \text{Rb}$	-2.925	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.441
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.924	<b><math>2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2</math> (pH=7)</b>	-0.413
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs}$	-2.923	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0.404
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	-2.905	$\text{Tl}^+ + \text{e}^- = \text{Tl}$	-0.336
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sr}$	-2.888	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0.277
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2.864	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.234
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.711	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0.141
$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{La}$	-2.522	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.370	<b><math>2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2</math> (pH=0)</b>	0.000
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sc}$	-2.077	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	0.317
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$	-1.847	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.338
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.700	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0.796
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1.192	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0.799
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{V}$	-1.125	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	0.915
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0.852	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1.498

Положение металла в электрохимическом ряду напряжений позволяет охарактеризовать его окислительно-восстановительные свойства. Чем более отрицателен электродный потенциал, тем выгоднее образование гидратированного иона металла и тем сильнее проявляет металл себя как восстановитель. По мере увеличения потенциала восстановительная активность металла падает.

В целом в электрохимическом ряду напряжений наблюдаются следующие закономерности.

1) Металлы, расположенные в ряду напряжений выше водорода, т.е. имеющие отрицательное значение электродного потенциала, способны растворяться в обычных кислотах (т.е. кислотах, не обладающих окислительными свойствами и не являющимися комплексообразователями).

2) Металлы, имеющие электродный потенциал более отрицательный, чем -0,41 В, могут вытеснять водород из воды. Однако, практически, вследствие образования на металлической поверхности оксидных пленок, обладающих защитным действием, эта способность проявляется только у щелочных и щелочноземельных металлов.

3) Металлы (за исключением щелочных и щелочно-земельных), имеющие более отрицательный потенциал, способны вытеснять металлы с бóльшим потенциалом из водных растворов их солей.

Важно отметить, что электрохимический ряд напряжений металлов применим *только* к водным растворам. В случае неводных растворов (например, аммиака) или расплавов величины потенциалов и последовательность их изменения могут значительно отличаться.

### 10.5 Гальванический элемент Даниэля

*Химическими источниками тока (ХИТ)* называются устройства, посредством которых свободная энергия химических процессов превращается в электрическую энергию.

С момента своего изобретения химические источники тока длительное время являлись единственными источниками электрической энергии, пригодными для практического использования. До их появления были известны только законы электростатики и не существовало понятия электрического тока. Именно ХИТ позволили начать изучение электричества и его применения в различных областях.

*Гальванический элемент* - это источник электрического тока одноразового (непрерывного или с перерывами) действия, т.к. в нем протекают практически необратимые в обычных условиях химические реакции. Реагенты (окислитель и восстановитель), входящие в состав гальванического элемента, расходуются в процессе его работы. После расхода реагентов элемент не может больше работать и его нельзя перезарядить.

Элемент Даниэля состоит из медной пластинки (Cu), погруженной в раствор сульфата меди (CuSO<sub>4</sub>) и цинковой пластинки (Zn), погруженной в раствор сульфата цинка (ZnSO<sub>4</sub>). Таким образом, электролиты между собой непосредственно не сообщаются, но для обеспечения ионной проводимости два раствора соединены между собой *солевым мостиком*. Солевой мостик - это перевернутая U-образная трубка, наполненной насыщенным раствором хлорида калия (KCl). Для того, чтобы раствор хлорида калия не выливался, концы солевого мостика закрыты ватными тампонами.

Рассмотрим процессы, протекающие в элементе Даниэля:

1) Когда элемент разомкнут, химическая реакция в нем не протекает. Тем не менее, на поверхности электродов устанавливаются электрохимические равновесия:



и формируется двойной электрический слой. Поскольку цинк – химически активный металл равновесие процесса (10.6) для этого металла будет сдвинуто вправо, и цинковая пластинка зарядится отрицательно. В случае меди, как малоактивного металла, равновесие сдвинуто влево, и на медной пластинке возникнет положительный заряд.

2) При замыкании гальванического элемента из-за разности потенциалов электроны от цинкового электрода начнут по внешней цепи перемещаться к медному.

Поскольку электроны непрерывно покидают цинковую пластинку, равновесие процесса (10.6) смещается в сторону продуктов реакции. Цинк при этом



окисляется: атомы цинка превращаются в ионы цинка и, гидратируясь, переходят в раствор, а высвобождающиеся электроны по внешней цепи движутся к медному электроду:



На медном электроде протекает восстановление ионов меди. Электроны, приходящие сюда от цинкового электрода, соединяются с ионами меди из раствора с образованием атомов меди, выделяющиеся на электроде в виде металла:



Так как на цинковом электроде происходит процесс окисления, цинк в элементе Даниэля является анодом. На медном электроде протекает реакция восстановления, поэтому медь служит катодом.

Суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе Даниэля, можно получить складывая уравнения анодного (10.7) и катодного (10.8) процессов:



В результате процесса (10.9) возникает движение электронов по внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток. Поэтому данная реакция называется *токообразующей*.

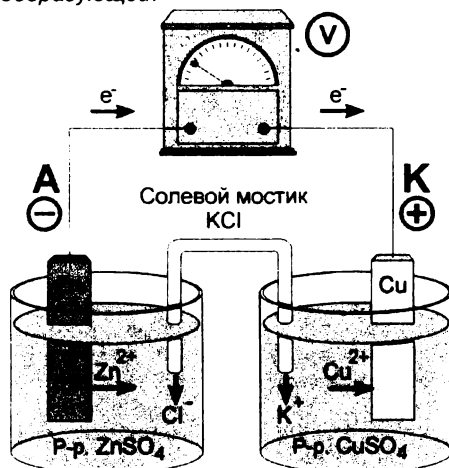


Рисунок 10.3 Элемент Даниэля.

Рассмотрим процессы, протекающие в электролитах в анодном и катодном пространствах. Первоначально, когда внешняя цепь незамкнута, в анодном пространстве концентрации ионов цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ ) и анионов кислотного остатка ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) равны:

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Однако, по мере работы гальванического элемента цинковая пластинка растворяется и в раствор переходят избыточные ионы цинка, поэтому их концентрация превышает концентрацию сульфат-ионов:

$$[\text{Zn}^{2+}] > [\text{SO}_4^{2-}].$$

Для компенсации избыточных ионов цинка из солевого мостика в анодное пространство начинают переходить отрицательно заряженные хлорид-ионы ( $\text{Cl}^-$ ).

В катодном пространстве наблюдается противоположная картина. Когда цепь незамкнута, концентрация ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и ионов кислотного остатка ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) одинакова:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}].$$

Если же внешнюю цепь замкнуть, то ионы меди восстанавливаясь, покидают раствор, и сульфат-ионов становится больше:

$$[\text{Cu}^{2+}] < [\text{SO}_4^{2-}].$$

Чтобы нейтрализовать избыточные сульфат-ионы, из солевого мостика в катодное пространство поступают положительно заряженные ионы калия ( $\text{K}^+$ ).

Краткая схема процессов, протекающих в гальваническом элементе Даниэля приведена на рис. 10.3.

Несмотря на то, что конструкция элемента Даниэля сложнее элемента Вольта, этот химический источник тока имеет больше преимуществ. В частности, при размыкании внешней цепи химическая реакция в элементе прекращается и источник тока можно сохранять в течение длительного времени.

### 10.6 Составление схемы гальванических элементов

Для краткой характеристики гальванического элемента принято записывать его схему, в которой указываются окислители и восстановители, принимающие участие в токообразующей реакции. Первоначально указывается материал анода; затем ионы (или вещества), с которыми он находится в равновесии; затем ионы (или вещества), с которыми в равновесии находится катод и, наконец, материал катода. Граница раздела между веществами, находящимися в разных фазах (например, разных агрегатных состояниях) обозначается вертикальной чертой. Граница раздела между катодным и анодными пространствами обозначается двумя вертикальными чертами. Например, схема элемента Даниэля имеет вид:



Схемы широко используются в практической электрохимии, так как являются достаточно удобными для упрощенного представления об устройстве и составе гальванических элементов.

### 10.7 Электродвижущая сила и напряжение гальванического элемента

Как было сказано выше, причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность потенциалов электродов ( $\Delta E$ ). С физической точки зрения разность электродных потенциалов это – *электродвижущая сила* гальванического элемента (*ЭДС*). Поскольку в гальваническом элементе протекает самопроизвольная реакция, т.е. ток вырабатывается, то:

$$\Delta E > 0.$$

При этом потенциал катода больше потенциала анода ( $E_K > E_A$ ), и в процессе работы гальванического элемента электроны перемещаются от отрицательно заряженного анода к положительно заряженному катоду. Поэтому ЭДС можно рассчитать по формуле:

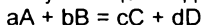
$$\Delta E = E_K - E_A \quad (10.10).$$

При расчете ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартных электродов в формулу (13) необходимо подставлять стандартные значения электродных потенциалов:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{к}} - E^\circ_{\text{а}} \quad (10.11),$$

где  $\Delta E^\circ$  – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Если же условия работы гальванического элемента отличаются от стандартных, то в формулу (13) необходимо подставлять уравнения Нернста для соответствующих полуреакций. Поэтому в общем виде, для химической реакции:



ЭДС ( $\Delta E$ ) можно рассчитать по формуле:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (10.12),$$

где  $\Delta E^\circ$  – стандартная ЭДС; [A], [B] и [C], [D] – молярные концентрации исходных веществ и продуктов реакции соответственно; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея, T – абсолютная температура, n – число электронов, принимающих участие в элементарной электрохимической реакции. Для более точных расчетов вместо молярной концентрации следует использовать значения активности ионов, принимающих участие в реакции.

Реальное *напряжение* (U) гальванического элемента всегда меньше ЭДС из-за поляризации и омических потерь:

$$U = \Delta E - I \cdot R - \eta,$$

где I – сила тока; R – омическое сопротивление;  $\eta$  – поляризация элемента, равная сумме поляризаций анода и катода.

Таким образом, напряжение при разряде зависит от ЭДС элемента т.е. в основном обусловлено: типом и свойствами активных материалов электродов; составом и концентрацией электролита и деполяризатора; поляризацией; омическими потерями и температурой гальванического элемента.

По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением (10.12) ЭДС элемента уменьшается. Вследствие этого при разряде элемента напряжение его постепенно падает. С ростом же температуры напряжение гальванического элемента, как правило, немного возрастает.

# 11

## КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ CORROSION IN METALS METALYN KORROZYIYASY

### 金屬的腐蝕

#### 11.1 Классификация коррозионных процессов

*Коррозией металла* называется его самопроизвольное разрушения в результате физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

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

*Химическая коррозия* характерна для сред, не проводящих электрический ток. В процессе химической коррозии происходит прямое взаимодействие металла с окислителем, например:



Химическая коррозия протекает при взаимодействии металлов с кислородом воздуха при высоких температурах, при разрушении металлических частей нефтепроводов, по которым транспортируется сернистая нефть и т.д.

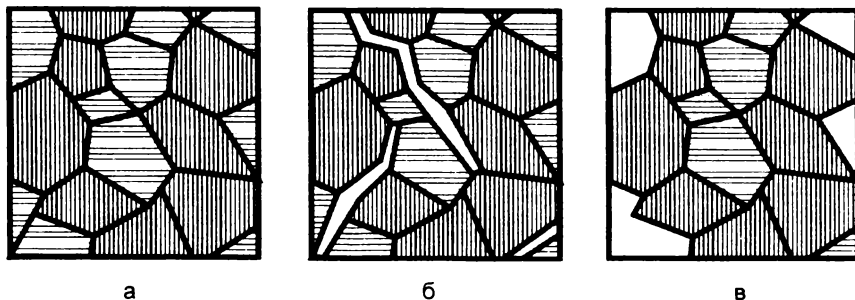
*Электрохимическая коррозия* возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. Она протекает в водных растворах электролитов (солей, кислот, щелочей, морской воде и т.д.), в атмосфере влажных газов, в почве.

По характеру разрушения поверхности коррозию можно разделить на *равномерную* и *местную*. *Равномерная* или *общая* коррозия более-менее равномерно распределяется по всей поверхности металла. *Местная* или *питтинговая* коррозия сосредотачивается на локальных участках металлической поверхности, однако протекает с большей скоростью и приводит к быстрому разрушению конструкции. Внешне местная коррозия проявляется в виде *питтингов* (точек, язв, полостей в металле).

*Межкристаллитная коррозия* представляет собой разрушение металла вдоль границ микрокристаллов (зерен). При незначительных общих коррозионных потерях разрушение, как правило, протекает на большую глубину, сопровождается уменьшением прочности и пластичности и приводит к быстрому выходу всей детали из строя. Межкристаллитной коррозии подвержены сплавы железа, никеля, алюминия, имеющие неоднородную структуру.

*Избирательная коррозия* протекает, если в коррозионной среде растворяется только один компонент сплава.

Характер разрушения структуры металла при различных видах коррозии приведен на рисунке 11.1.



*Рисунок 11.1* Виды коррозионных разрушений металлов: а – исходный сплав, б – межкристаллитная коррозия, в – избирательная коррозия; Участки с разной штриховкой соответствуют различным компонентам сплава.

Воздействие сильных механических напряжений приводит к ускорению коррозии и может вызывать коррозионное растрескивание конструкции.

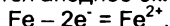
## 11.2 Механизм электрохимической коррозии стали

В отличие от чистых металлов технические сплавы часто содержат инородные включения (примеси). Поверхность сплава также может быть химически неоднородной. Поэтому на поверхности технического металла в агрессивной среде имеются энергетически неоднородные участки с различными значениями потенциала. Таким образом, основной металл и примеси образуют множество коротко замкнутых микроскопических гальванических элементов. Наиболее опасны электроположительные примеси по отношению к основному металлу. В сплавах на основе железа (чугунах и сталях) роль электроположительной примеси часто выполняет *цементит* - карбид железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ):

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$	$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{C})$
(-)	(+)
<i>анод</i>	<i>катод</i>
<i>окисление</i>	<i>восстановление.</i>

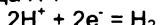
Электролитом при атмосферной коррозии может служить любой раствор в виде влаги, поверхностной пленки воды, брызг. В атмосферных условиях в углублениях, имеющих на металле, при достаточно высокой влажности воздуха пары воды конденсируются и образуют пленку, в которой растворяются углекислый газ, сероводород, аммиак и другие газы, содержащиеся в воздухе. В зависимости от характера образующегося раствора (кислая, нейтральная или щелочная среда) электрохимическая коррозия может иметь различный механизм. Рассмотрим процессы, которые происходят при коррозионном разрушении углеродистых сталей в различных условиях.

*Коррозия с водородной деполяризацией* преимущественно протекает в кислых растворах ( $\text{pH} < 4$ ). На участках поверхности стали с меньшим электродным потенциалом начинается анодное окисление железа:



При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

На участках поверхности стальной конструкции с большими значениями электродного потенциала происходит катодное восстановление окислителей, которыми являются ионы водорода  $\text{H}^+$ :



Катодные реакции, протекающие при электрохимической коррозии, принято называть реакциями *деполяризации*. Если ионами-окислителями служат ионы  $\text{H}^+$ , то процесс называется коррозией с водородной деполяризацией.

Химические полуреакции при электрохимической коррозии сопровождаются движением электронов в металле и ионов в электролите. Схема, показывающая перемещение основных ионов при коррозии стали с водородной деполяризацией, представлена на рисунке 2.2.

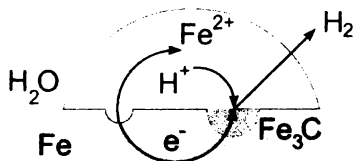
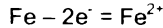


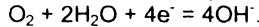
Рисунок 11.2 Схема коррозии стали с водородной деполяризацией на микрогальванопаре железо-цементит.

Коррозия с кислородной депольризацией преимущественно протекает в слабощелочных, нейтральных и слабощелочных растворах (pH>4). На участках поверхности стали с меньшим электродным потенциалом начинается анодное окисление железа:

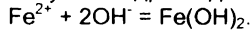


При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

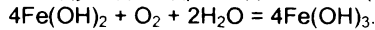
На участках стальной поверхности с большими значениями электродного потенциала происходит катодное восстановление молекул кислорода, которые попадают в капельку электролита из воздуха:



При кислородной депольризации обычно дополнительно протекают вторичные химические реакции. Так, образовавшиеся в результате растворения железа ионы  $\text{Fe}^{2+}$  взаимодействуют с гидроксид-ионами:



Образовавшийся в ходе данной реакции гидроксид железа (II) быстро окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



При старении гидроксид железа (III) переходит в полигидрат оксида железа (III) состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  - бурое аморфное вещество.

Схема, иллюстрирующая основные процессы при коррозии стали с кислородной депольризацией, представлена на рисунке 2.3.

Цвет продуктов коррозии стали зависит от насыщенности электролита кислородом, температуры, присутствия посторонних веществ и может быть бурым ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), коричневым ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), зеленым ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), черным ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

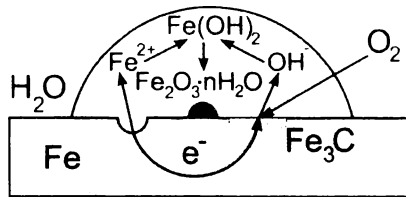
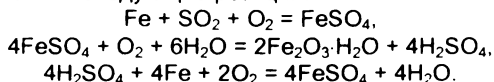


Рисунок 11.3 Схема коррозии стали с кислородной депольризацией на микрогальванопаре железо-цементит.

В реальных условиях коррозионные процессы имеют очень сложный механизм. Практически всегда одновременно протекает и водородная и кислородная депольризация. В коррозионных процессах также могут принимать участие различные загрязнители, присутствующие в воздухе (оксиды серы, азота, хлороводород, органические вещества).

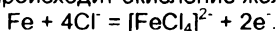
Коррозия стали под воздействием оксида серы (IV) ( $\text{SO}_2$ ) в последние годы вносит большой вклад в разрушение стальных конструкций. Это связано с большим количеством  $\text{SO}_2$  попадающим в атмосферу с дымовыми газами, образующимися при сжигании сернистых топлив (газа, угля, нефти). Оксид серы (IV) хорошо растворим в воде (при комнатной температуре в 1300 раз больше чем кислород), поэтому этот газ является важнейшим компонентом кислотных дождей.

Под воздействием атмосферной влаги, кислорода воздуха и оксида серы (IV) на сталь протекают следующие реакции:



Серная кислота постоянно регенерируется в ходе коррозионного процесса, поэтому сталь разрушается с очень большой скоростью.

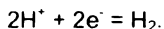
*Коррозия стали под воздействием хлорид-ионов (Cl<sup>-</sup>)* играет большую роль при разрушении стальной арматуры внутри бетонных конструкций. Достаточно присутствия в бетоне растворимых хлоридов (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) в количестве всего 0.15 % от всей массы, чтобы немедленно началось коррозия арматуры. Хлорид-ионы способны в силу своих незначительных размеров легко проникать через защитную оксидную пленку на поверхности металла. При этом первоначально происходит окисление железа:



Образовавшийся комплексный ион способен к дальнейшим превращениям:



В качестве катодной реакции обычно протекает восстановление ионов водорода:



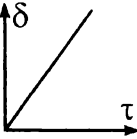
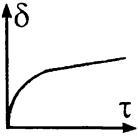
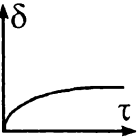
Как видно из приведенных реакций, хлорид-ионы выполняют роль катализаторов реакций коррозии, значительно увеличивая их скорость.

### 11.3 Кинетика коррозионных процессов. Пассивация

Скорость коррозии в значительной степени определяется характером продуктов коррозии. В процессе окисления металлов кислородом воздуха на его поверхности образуется твердая пленка оксидов. Для продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или молекулы кислорода (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку. Поэтому скорость окисления определяется сплошностью и защитными свойствами поверхностной оксидной пленки и зависит от ее толщины, наличия в ней трещин и других дефектов. Поскольку пленки продуктов коррозии обычно хрупки и малопластичны, образование трещин зависит от того, претерпевает ли пленка в процессе роста растяжения, благоприятствующие ее разрушению, или же она образуется в условиях сжатия. Это в свою очередь определяется соотношением между объемом продуктов коррозии ( $V_{\text{КОРРОЗ.}}$ ) и объемом металла из которого они образовались ( $V_{\text{МЕТ.}}$ ). При этом возможны различные варианты образования оксидных пленок, рассмотренные в таблице 11.1.

Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная, достаточно тонкая прочная и эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом и одинаковый с ним коэффициент линейного расширения. При этом пленка должна иметь оптимальную толщину, чтобы в достаточной степени тормозить диффузию окислителя и ионов металла. Явление повышенной стойкости металлов против коррозии в условиях, когда металл термодинамически реакционноспособен, за счет образования поверхностных защитных соединений называется *пассивацией*.

Таблица 11.1. Характеристики различных типов оксидных пленок, образующихся на поверхности металлов.

$V_{КОРРОЗ} / V_{МЕТ} < 1$	$V_{КОРРОЗ} / V_{МЕТ} > 1$	
<p>Толщина пленки прямо пропорциональна продолжительности окисления:</p> $\delta = k \cdot \tau$ <p>где <math>\delta</math> - толщина пленки, <math>k</math> - константа, <math>\tau</math> - время окисления.</p>	<p>Толщина пленки прямо пропорциональна квадратному корню продолжительности окисления:</p> $\delta^2 = k \cdot D \cdot c(O_2) \cdot \tau$ <p>где <math>\delta</math> - толщина пленки, <math>k</math> - константа, <math>\tau</math> - время окисления, <math>D</math> - коэффициент диффузии, <math>c(O_2)</math> - концентрация кислорода в газовой смеси.</p>	<p>Толщина пленки прямо пропорциональна натуральному логарифму продолжительности окисления:</p> $\delta = k \cdot \ln \tau$ <p>где <math>\delta</math> - толщина пленки, <math>k</math> - константа, <math>\tau</math> - время окисления.</p>
		
<p>Металлы образуют рыхлую, объемную оксидную пленку, препятствующую отводу теплоты, выделяющейся при окислении металла. В результате происходит разогрев металла, и скорость окисления резко возрастает.</p>	<p>Металлы образуют сплошную оксидную пленку. Процесс коррозии тормозится диффузией реагентов через пленку. По мере утолщения пленки скорость окисления уменьшается.</p>	<p>Металлы образуют сплошную плотную оксидную пленку (<i>пассивирующий слой</i>), обладающую высокими защитными свойствами. Пленка предохраняет металл от дальнейшего окисления.</p>
<p>Характерно для Li, Na, Ca, Sr, Ba</p>	<p>Характерно для Fe, Co, Ni, Mn</p>	<p>Характерно для Ti, Nb, Zn, Al, Cr</p>

#### 11.4 Методы защиты от коррозии

В промышленно развитых странах мира убытки от коррозии и затраты на защиту от нее составляют почти 5% от национального дохода. Так, только в США ежегодные потери от коррозии составляют 15 миллиардов долларов в год. Помимо прямых и косвенных потерь, вызванных разрушением металлических конструкций, коррозия приводит к загрязнению окружающей среды ионами различных металлов. Поэтому вопросы борьбы с коррозией приобретают первоочередное значение.

Существующие в настоящее время методы антикоррозионной защиты можно подразделить на несколько больших групп: легирование металлов, нанесение защитных покрытий, электрохимическая защита, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование металлических изделий.



#### 11.4.1 Легирование металлов

Является высокоэффективным способом повышения коррозионной стойкости железных сплавов. Основным легирующим элементом в сталях является хром. Причиной повышенной коррозионной стойкости нержавеющей сталей является образование на их поверхности прочной оксидной пленки, состоящей из оксидов хрома и железа. Для уменьшения межкристаллитной коррозии в состав стали вводится ниобий.

#### 11.4.2 Металлические покрытия

Нанесение на поверхность основного металла слоя металлического покрытия является одним из важнейших методов защиты от коррозии. В качестве материала для покрытия применяют как чистые металлы (никель, цинк, олово, серебро и др.), так и различные сплавы (бронзы, латуни и др.). Механизм защитного действия металлического покрытия определяется значением его электродного потенциала. При этом возможны два случая (рисунок 11.4).

1. Если  $E_{\text{покрытия}} < E_{\text{основного металла}}$ , то при повреждении целостности такого покрытия возникает гальваническая пара, в которой анодом будет служить металл покрытия, а катодом - основной металл. В процессе электрохимической коррозии такой гальванической пары будет происходить растворение защитного покрытия, а основной металл не окисляется. Покрытия данного типа называются *анодными*.

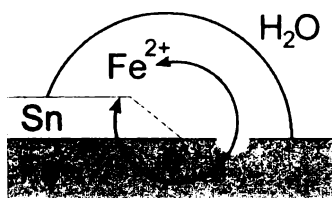
2. Если  $E_{\text{покрытия}} > E_{\text{основного металла}}$ , то при повреждении целостности такого покрытия возникает гальваническая пара, в которой катодом будет служить металл покрытия, а анодом - основной металл. В процессе электрохимической коррозии такой гальванической пары происходит растворение основного металла, а металл защитного покрытия не окисляется. Покрытия данного типа называются *катодными*. Катодные покрытия эффективно предохраняют от коррозии только при отсутствии повреждений защитного слоя.

#### 11.4.3 Неметаллические неорганические покрытия

Механизм действия неметаллических защитных покрытий основан на изоляции металла от воздействия окружающей среды.

*Эмали* – тонкие стеклообразные покрытия, наносимые на изделия из металлов и их сплавов и закрепляемые обжигом. Технические эмали наносят в два слоя. Первый грунтовочный слой содержит 50-60%  $\text{SiO}_2$ , 2-8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , до 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 12-30%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4-10%  $\text{CaO}$  и другие оксиды. Второй покровный слой придает металлу декоративный вид. В его состав помимо вышеуказанных оксидов входят  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , фториды щелочных металлов.

*Оксидные пленки* наносят на металлические изделия методом оксидирования. Различают *термическое* (нагревание в атмосфере, содержащей кислород или водяной пар), *химическое* (обработка растворами или расплавами окислителей), *электрохимическое* или *анодное* (при наложении положительного потенциала на обрабатываемую деталь в гальванической ванне) и *плазменное* (обработка в кислородсодержащей низкотемпературной плазме) оксидирование. Разновидностью химического оксидирования является *воронение* стали. Путем обработки стали различными окислителями можно получать на ее поверхности оксидные пленки различного цвета (синего, черного, темно-коричневого). С помощью анодного оксидирования или *анодирования* алюминия можно контролировать толщину оксидной пленки на этом металле.

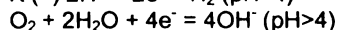
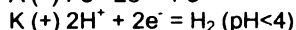
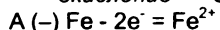


Сталь, покрытая оловом

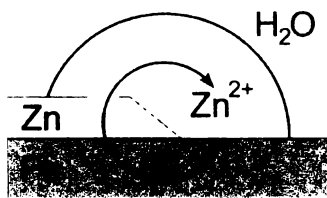
$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$

(-) анод    катод (+)

окисление    восстановление



а

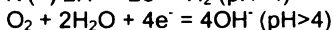
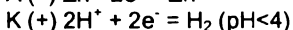
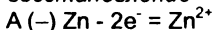


Сталь, покрытая цинком

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

катод (+)    (-) анод

восстановление    окисление



б

Рисунок 11.4. Схема коррозии стали при нарушении целостности катодного (а) и анодного (б) покрытий.

**Фосфатные покрытия** представляют собой мелкокристаллические поверхностные пленки, обладающие хорошей механической прочностью, и могут служить в качестве подслоя при нанесении антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Получают фосфатные покрытия путем обработки металла в смеси растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов цинка или марганца.

#### 11.4.4 Антикоррозионные лакокрасочные покрытия

Для защиты оборудования и металлоконструкций, эксплуатирующихся в агрессивных средах, широко используются лакокрасочные покрытия на основе различных полимерных связующих.

**Алкидные покрытия.** Имеют высокую адгезию к металлу, блеск, прочность на изгиб.

**Полиуретановые покрытия.** Обладают высокой атмосферостойкостью и хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям. Могут переносить перепады температур от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+130^{\circ}\text{C}$ .

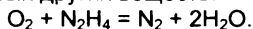
**Эпоксидные покрытия.** Отличаются высокой адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, малой пористостью и незначительным поглощением влаги, хорошими диэлектрическими свойствами. Эпоксидные покрытия устойчивы к воздействию концентрированных растворов  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Перхлорвиниловые покрытия** и покрытия на основе *хлорсодержащих сополимеров*. Обладают высокой стойкостью к воздействию атмосферы промышленных предприятий, агрессивных газообразных сред, содержащих  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и т.д. Недостатком является пониженная адгезия к металлам.

Для усиления защитного действия покрытия в его состав вводятся антикоррозионные пигменты. На сегодняшний день в промышленности применяются три основных класса таких пигментов.

#### 11.4.5 Изменение свойств коррозионной среды

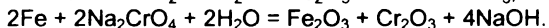
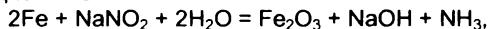
Изменение свойств коррозионной среды направлено на снижение концентрации веществ, способствующих коррозии. Для этого в нейтральных средах, где коррозия протекает с участием кислорода, его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстановлением с помощью гидразина ( $N_2H_4$ ), сульфитов и некоторых других веществ:



На практике свойства коррозионной среды изменяют с помощью ингибиторов. *Ингибиторами* называются вещества, присутствие которых в агрессивной среде значительно уменьшает скорость коррозионных процессов. Ингибиторы используются главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора (паровые котлы, системы охлаждения и т.д.). Рабочие концентрации ингибиторов очень маленькие (не более 0,1 г/л).

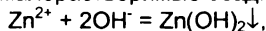
По механизму действия ингибиторы можно разделить на анодные, катодные и смешанные.

*Анодные ингибиторы* тормозят скорость анодного растворения металла и вызывают его пассивацию. Среди анодных ингибиторов наибольшее распространение получили нитрит натрия ( $NaNO_2$ ), хромат натрия ( $Na_2CrO_4$ ) и пероксид водорода ( $H_2O_2$ ), которые окисляют поверхность металлов с образованием прочной оксидной пленки:



*Катодные ингибиторы* замедляют скорость катодного процесса или уменьшают площадь катодных участков. Важными катодными ингибиторами являются диэтиламин ( $(CH_3CH_2)_2NH$ ), уротропин ( $N_4(CH_2)_4$ ), формальдегид ( $CH_2O$ ), пиридин ( $C_5H_5N$ ).

В нейтральных средах эффективными ингибиторами являются ионы металлов, способные давать малорастворимые осадки:



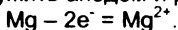
Ингибиторы коррозии широко применяют и для уменьшения коррозии стальной арматуры в бетонах. Поскольку в бетонах всегда присутствуют растворимые хлориды (главным образом в виде  $CaCl_2$ ), то при наличии влаги хлорид-ионы могут вызывать сильную коррозию. Поэтому в состав бетонов часто вводят ингибиторы (нитриты натрия или кальция, бензоат натрия).

#### 11.4.6 Электрохимическая защита

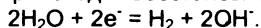
Электрохимическая защита основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Используется электрохимическая защита в основном для защиты от коррозии больших сооружений, эксплуатируемых в средах электролитов. Различают катодную и анодную электрохимическую защиту.

*Катодная защита* осуществляется путем присоединения защищаемого металла к отрицательному полюсу внешнего источника электрического тока (*станции катодной защиты*) или к металлу с большим электродным потенциалом (*протекторный анод*). Катодная защита является основным средством предотвращения морской коррозии.

Рассмотрим процессы, протекающие при катодной защите железного трубопровода в морской воде при помощи протекторного анода, изготовленного из магния (рисунок 11.5.). Поскольку электродный потенциал магния меньше, чем потенциал железа, магний будет служить анодом и растворяется при коррозии:



Железо трубопровода является катодом. В отсутствие доступа кислорода воздуха на железном катоде происходит восстановление воды:



Гражданские суда защищают с помощью протекторных анодов, изготовленных из алюминия, цинка или магния, которые размещают вдоль корпуса и вблизи винтов и рулей.

Катодную защиту стальной арматуры в железобетоне применяют для свай, фундаментов, дорожных сооружений и зданий. Для этого арматуру сваривают в единую электрическую схему, а аноды изготавливают из титана, кремнистого чугуна, графита, ниобия.

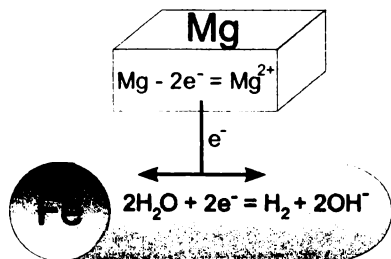


Рисунок 11.5. Схема процессов, протекающих при катодной защите железного трубопровода в морской воде с помощью магния.

*Анодная защита* применяется в химической промышленности для защиты технологического оборудования. Накладывая на металл положительный потенциал добиваются образования на нем оксидной пленки (пассивации металла). Таким образом защищают металлы, работающие в среде серной кислоты, растворов аммиака, минеральных удобрений.

# 12

## ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ CHEMISTRY OF METALS METALŲ HIMIJASY 金属的化学性质

### 12.1 Физические свойства металлов. Металлическая связь

Слово металл произошло от греческого слова *μεταλλοη*, что в переводе означает "шахта". Важнейшим критерием для отнесения какого-либо элемента к металлам является наличие у него так называемых металлических свойств, а именно:

- способности хорошо отражать световые волны ("металлического блеска"),
- пластичности (ковкости),

- высокой электропроводности,
- высокой теплопроводности.

В настоящее время границу между металлами и неметаллами в Периодической системе элементов принято проводить по диагонали Be-B, Al-Si, Ge-As, Sb-Te, Po-At. Согласно этому делению к металлам относятся все s-элементы, все d-элементы, все f-элементы и часть p-элементов. Однако резкой границы между металлами и неметаллами провести нельзя, поскольку некоторые элементы, расположенные вдоль условной разграничительной линии, проявляют в своем поведении определенную двойственность. Так, германий имеет металлический блеск, но одновременно обладает полупроводниковой проводимостью. Свойства некоторых элементов сильно зависят от температуры, например, олово при высоких температурах – типичный металл, однако ниже  $-33^{\circ}\text{C}$  переходит в полупроводниковую модификацию.

Характерной особенностью металлов является *металлическая связь*, характеризующаяся тем, что их кристаллическая решетка образована положительными ионами, а валентные электроны свободно перемещаются по всему объему решетки. Структуру металла можно представить в виде остова из положительных ионов, погруженного в "электронный газ" из делокализованных электронов, который компенсирует силы взаимного отталкивания положительных ионов.

С точки зрения *зонной теории* у металлов валентная зона и зона проводимости перекрываются. Число незанятых орбиталей в зоне проводимости велико. Поскольку энергии орбиталей в зоне проводимости относительно мало отличаются друг от друга, электроны при очень незначительном воздействии легко переходят с одной орбитали на другую, обеспечивая тем самым высокую тепло- и электропроводность. При повышении температуры все большее число электронов переходит в зону проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных орбиталей в зоне проводимости и соответственно снижению тепло- и электропроводности. Среди всех металлов наибольшую электропроводность имеют серебро, медь, золото, алюминий, наименьшую – ртуть, марганец, ванадий, хром, стронций.

## 12.2 Классификация металлов

Существует несколько подходов к классификации металлов: по физическим свойствам, по использованию в технике и т.д. Наиболее часто используется техническая классификация металлов, согласно которой металлы делят на следующие группы:

1. Черные - Fe и сплавы на его основе,
2. Тяжелые цветные - Cu, Pb, Zn, Ni и Sn,
3. Младшие цветные - Co, Sb, Bi, Hg и Cd,
4. Легкие - Al, Mg, Ca и др.,
5. Драгоценные - Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru,
6. Легирующие - Mn, Cr, W, Mo, Nb, V и др.,
7. Редкие - Ce, Eu, Pm и др.,
8. Радиоактивные - U, Th, Pt и др.

Основным недостатком технической классификации является то, что некоторые металлы можно одновременно отнести к различным группам.

По температуре плавления металлы принято разделять на тугоплавкие, чья температура плавления ( $t_{пл}$ ) выше  $1500^{\circ}\text{C}$  и легкоплавкие. К тугоплавким металлам относятся вольфрам ( $t_{пл} = 3407^{\circ}\text{C}$ ), тантал ( $t_{пл} = 2997^{\circ}\text{C}$ ), молибден ( $t_{пл} = 2620^{\circ}\text{C}$ ), железо ( $t_{пл} = 1535^{\circ}\text{C}$ ), хром ( $t_{пл} = 1857^{\circ}\text{C}$ ) и др. К легкоплавким металлам относятся ртуть ( $t_{пл} = -39^{\circ}\text{C}$ ), галлий ( $t_{пл} = 30^{\circ}\text{C}$ ), цинк ( $t_{пл} = 420^{\circ}\text{C}$ ), свинец ( $t_{пл} = 327^{\circ}\text{C}$ ), висмут ( $t_{пл} = 271^{\circ}\text{C}$ ), щелочные и щелочноземельные металлы и др.

По плотности металлы принято делить на легкие, чья плотность меньше  $5 \text{ г/см}^3$ , и тяжелые. К легким металлам относятся литий ( $\rho = 0.53 \text{ г/см}^3$ ), магний ( $\rho = 1.74 \text{ г/см}^3$ ), алюминий ( $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$ ), титан ( $\rho = 4.54 \text{ г/см}^3$ ), кальций ( $\rho = 1.55 \text{ г/см}^3$ ) и др. Высокую плотность имеют осмий ( $\rho = 22.59 \text{ г/см}^3$ ), иридий ( $\rho = 22.42 \text{ г/см}^3$ ), платина ( $\rho = 21.45 \text{ г/см}^3$ ), золото ( $\rho = 19.32 \text{ г/см}^3$ ) и др.

В химии все металлы разделяют в зависимости от строения внешней и предвнешней электронной оболочки на:

1. s-металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra),
2. p-металлы (Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po),
3. d-металлы (все d-элементы),
4. f-металлы (все f-элементы).

В свою очередь из этих групп можно выделить более узкие семейства: *щелочные металлы* (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), *щелочноземельные металлы* (Ca, Sr, Ba, Ra), *платиновые металлы* (Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru), *редкоземельные элементы* (Sc, Y, La и все f-металлы).

### 12.3 Распространенность металлов в природе

Средний состав земной коры крайне неравномерен. На долю 9 элементов приходится 99% от массы всей земли. Самым распространенным элементом земной коры является кислород, чья масса составляет 45.2% от массы земной коры, затем следуют кремний (27.2%), алюминий (8.0%), магний (2.8%), натрий (2.3%), калий (1.7%) и титан (0.7%). Содержание других элементов существенно ниже. Например, доля меди в земной коре составляет всего 0.0047%, ртути – 0.0000045%, золота – 0.00000008%. В связи с этим металлы по содержанию в земной коре принято подразделять на два класса: *редкие металлы*, с распространенностью ниже 0.1%, и *распространенные*, чья масса превышает 0.1% от массы земной коры.

Подавляющее большинство элементов в природе находится в связанном состоянии. Форма природных соединений металлов, зависят от стандартного электродного потенциала металла. Чем выше химическая активность металла, тем более ярко выраженный солеобразный характер имеют его природные соединения. Так, щелочные металлы находятся в природе в виде хорошо растворимых в воде галогенидов, сульфатов, нитратов, реже, карбонатов. Щелочноземельные металлы и магний встречаются в природе в виде малорастворимых сульфатов и карбонатов. Алюминий, железо, марганец, титан образуют в основном оксидные руды. Менее активные металлы (никель, кобальт, свинец, молибден и др.) образуют преимущественно сульфидные соединения в составе полиметаллических руд. Металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений после водорода (медь, серебро, золото, ртуть), встречаются в природе не только в форме руд, но и в самородном состоянии.

Важнейшей проблемой, возникающей при использовании редких металлов, является несоответствие сложившейся структуры потребления и их реального содержания в земной коре. Большая часть редких металлов в земной коре – более 99.9% входит в состав породообразующих минералов в виде примесей и лишь оставшаяся часть способна накапливаться в виде рудных месторождений. Причем для многих редких металлов до сих пор не установлены нетрадиционные источники в виде крупных месторождений низкосортных руд. Уже в настоящий момент возникают проблемы с обеспечением промышленности в требуемых объемах серебром, ртутью, вольфрамом, оловом.

Для распространенных металлов (титан, марганец, алюминий, железо, магний) в будущем использование не будет ограничено добычей руды, поскольку их содержание в земной коре очень велико. Тем не менее, при получении алюминия в последние годы все чаще вместо бокситов приходится переходить на другие виды сырья.

#### **12.4 Промышленное получение металлов. Металлургия**

Мировое производство металлов приближается к 1 миллиарду тонн в год. Область науки и отрасли технологии, которые включают производство металлов из природного сырья или из отходов, получение сплавов, обработку металлов и сплавов в холодном или горячем состоянии, их сварку и нанесение металлических покрытий называют *металлургией*.

Металлургическое производство - сложный процесс. Его первая стадия включает в себя подготовку и обогащение руды для отделения пустой породы и увеличения концентрации металла. Исходное сырье измельчают, иногда промывают, а затем выделяют металлическую руду с помощью флотации, магнитной сепарации или других методов.

На следующей стадии сырье переводят в соединение (чаще всего оксид), из которого наиболее удобно выделить чистый металл. Так, медные сульфидные руды обжигают при высоких температурах для получения оксидов. Титансодержащие руды обрабатывают хлором, чтобы перевести титан в хлорид титана (IV).

Затем производят непосредственное получение чистого металла. Поскольку все металлы (за исключением благородных) находятся в природе в окисленном состоянии их выделение сводится к восстановлению. Чем более активным является металл, тем более активный восстановитель для него требуется. Типичными восстановителями для металлургии являются водород, углерод, активные металлы (Al, Zn, Mg, Ca, щелочные металлы).

Выбор подходящего восстановителя определяется не только возможностью протекания самой окислительно-восстановительной реакции ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ), но и протеканием возможных побочных реакций. Так, многие металлы можно восстанавливать с помощью углерода, но с некоторыми он образует устойчивые химические соединения, которые могут существенно изменить свойства чистого металла.

Восстановление металлов происходит, как правило, при высокой температуре. Такие процессы называются *пирометаллургией*. Пирометаллургическим способом получают весь чугун и сталь, большую часть меди, свинца, никеля, титана. Если в качестве восстановителя в пирометаллургии используется углерод, то процесс носит название *карботермия*, если активные металлы, то – *металлотермия*.

Важной разновидностью пирометаллургии является восстановление расплавов соединений металлов с помощью электрического тока (электролиз). Таким образом получают Al из  $Al_2O_3$ , Mg из  $MgCl_2$ , Ta из  $Ta_2O_5$  и др.

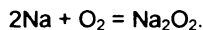
В последнее время все чаще используется извлечение металлов из сырья с использованием химических реакций в водных растворах - *гидрометаллургия*. В качестве восстановителей при этом используют водород, некоторые активные металлы. Гидрометаллургические методы пригодны для извлечения металлов из бедных руд. При этом по сравнению с пирометаллургией существенно упрощается схема процесса, уменьшается загрязнение окружающей среды. Гидрометаллургию используют для получения меди, кобальта, бериллия, циркония, гафния, золота, урана и других металлов.

Металлургическое производство большинства металлов обязательно включает стадию *рафинирования*, т.е. очистки металла от примесей с помощью физических или химических методов.

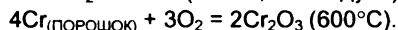
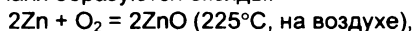
### 12.5 Химические свойства металлов

На внешнем электронном слое у атомов типичных металлов находится небольшое количество электронов, относительно слабо связанных с ядром. По этой причине металлы обладают низкими значениями первого потенциала ионизации и в окислительно-восстановительных реакциях они являются восстановителями (доноры электронов). В ионных химических соединениях и их водных растворах для металлов характерно образование положительно заряженных ионов - катионов. Электроотрицательность атомов металлов ниже, чем у атомов неметаллов, поэтому атомы металлов в составе химических соединений имеют положительную степень окисления.

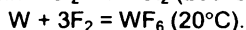
Металлы (кроме золота, серебра) окисляются кислородом, однако скорость реакции, условия ее протекания, механизм и продукты сильно зависят от природы металла. Так, щелочные металлы (кроме лития) при сгорании на воздухе образуют *пероксиды*:



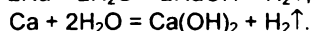
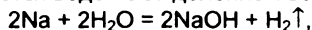
В остальных случаях образуются оксиды:



Большинство металлов энергично взаимодействуют с галогенами ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ), образуя соответствующие галогениды (*фториды, хлориды, бромиды, иодиды*):



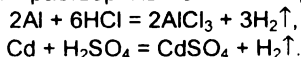
Химическая активность металлов и их соединений в водных растворах определяется их стандартными электродными потенциалами. Щелочные и щелочноземельные металлы, имеющие стандартный электродный потенциал меньше  $-0.413$  В, окисляются водой с выделением водорода:



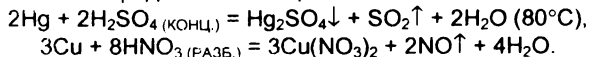
При нагревании с водой реагируют бериллий и магний. Цинк и железо реагируют с водяным паром при высоких температурах.



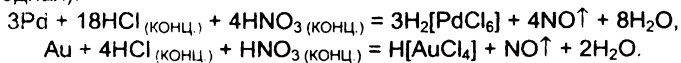
Металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, взаимодействуют с кислотами-неокислителями (соляной, разбавленной серной) с образованием соответствующих растворимых солей и выделением водорода:



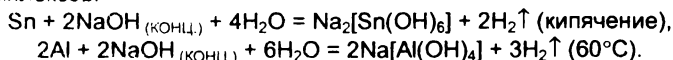
Кислоты, обладающие сильными окислительными свойствами (концентрированная серная, азотная), способны растворять некоторые металлы с положительными электродными потенциалами:



Для перевода в раствор малоактивных металлов (золото, платина, палладий и др.) используется смесь кислоты-окислителя (азотная, серная) и кислоты, анионы которой способны выступать в качестве лигандов (соляная, фтороводородная):



Ряд металлов (бериллий, алюминий, цинк, олово, галлий) способны растворяться в концентрированных растворах щелочей за счет образования гидроксокомплексов:



Важным свойством металлов является их способность разрушаться под действием окружающей среды – *коррозия металлов*, которая будет подробно рассмотрена в разделе 2.

Между собой металлы могут образовывать непрерывные твердые растворы (например, в системах Ni-Pt, Pt-Ir, Re-Ru, V-Cr, Cu-Au); ограниченные твердые растворы (Mn-Re, Al-Ni, Cu-Ag, Sn-Ag); *интерметаллические* соединения, обладающие металлической связью и физико-химическими свойствами металлов ( $\text{VF}_3$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{CoSn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ ,  $\text{PrGa}_2$ ). Некоторые металлы вообще нерастворимы друг в друге ни в жидком, ни в твердом состоянии (Be-Mg, Li-Al, Na-Al).

# 13

## ЭЛЕКТРОЛИЗ ELECTROLYSIS ELEKTROLIZ

## 电解

### 13.1 Основные понятия и определения. Электролиз расплавов

*Электролизом* называют совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита с погруженными в него электродами.

Аппарат, в котором проводят электролиз, называется *электролизером* (рисунок 13.1).

Электрод, на котором протекают процессы окисления, называется *анодом*. В электролизере он заряжен положительно (подключен к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока).

Электрод, на котором протекают процессы восстановления, называется *катодом*. В электролизере он заряжен отрицательно (подключен к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока).

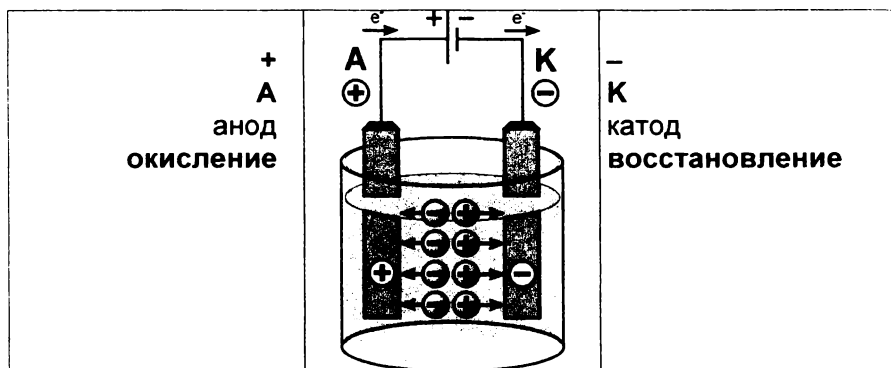


Рисунок 13.1 Принципиальная схема электролизера

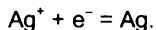
При приложении напряжения катионы (положительно заряженные частицы) движутся к катоду, анионы (отрицательно заряженные частицы) – к аноду, и там происходит их разряд. На аноде ионы отдают электроны, происходит их окисление. На катоде ионы принимают электроны, происходит их восстановление.

☑ Процессами, происходящими при электролизе являются *анодное окисление* и *катодное восстановление*.

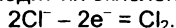
Рассмотрим процессы, протекающие при электролизе расплава хлорида серебра. При плавлении соли ( $t_{пл}=455^{\circ}\text{C}$ ) происходит ее диссоциация на ионы серебра ( $\text{Ag}^+$ ) и хлорид-ионы ( $\text{Cl}^-$ ):



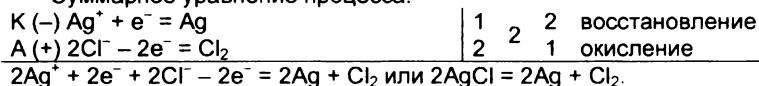
Под воздействием электрического поля положительно заряженные ионы серебра перемещаются к отрицательно заряженному катоду, где происходит их восстановление:



Отрицательно заряженные хлорид-ионы перемещаются к положительно заряженному аноду, где происходит их окисление:



Суммарное уравнение процесса:



Таким образом, в результате электролиза расплава хлорида серебра на катоде образуется металлическое серебро, а на аноде выделяется хлор.

### 13.2 Роль воды при электролизе водных растворов

В электродных процессах не всегда участвуют только катионы и анионы электролита, конкуренцию им составляют молекулы растворителя, в частности, воды – если проводят электролиз водного раствора.

Особенности протекания электрохимических процессов в водных растворах обусловлены способностью молекул воды подвергаться как окислению (на аноде), так и восстановлению (на катоде). Химические реакции, в которых могут принимать участие молекулы воды, ионы водорода и гидроксид-ионы, приведены в таблице 13.1.

Таблица 13.1 Химические реакции окисления и восстановления воды

Анод (+)		Окисление		
Кислая среда		Нейтральная среда		Щелочная среда
$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$		$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ $E^\circ = +1.23 \text{ В}$		$4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
Катод (-)		Восстановление		
Кислая среда		Нейтральная среда		Щелочная среда
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$		$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ $E^\circ = -0.83 \text{ В}$		$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$

Кроме того, участие воды в электрохимических процессах при электролизе может привести и к другому результату. Образующиеся в качестве промежуточных продуктов свободные радикалы  $\text{OH}^\cdot$  (за счет окисления на аноде гидроксид-ионов) и  $\text{H}^\cdot$  (за счет восстановления на катоде ионов водорода) обладают высокой реакционной способностью с сильно выраженными соответственно окислительными и восстановительными свойствами. У поверхности электрода они способны вовлекаться во взаимодействие с растворенными в воде веществами. В таких случаях говорят об окислении в анодном и восстановлении в катодном пространствах.

Различают *первичные* и *вторичные* электродные процессы. Первичные имеют электрохимическую природу, вторичные – неэлектрохимическую. В результате электролиза на электродах (катоде и аноде) выделяются соответствующие продукты восстановления и окисления (первичные процессы), которые в зависимости от условий могут вступать в реакции с растворителем, материалом электрода, друг с другом (рекомбинация атомов) и т.д. (вторичные процессы).

В ряде случаев на протекание основных процессов при электролизе накладываются побочные реакции: взаимодействие между продуктами электролиза или реакции продуктов с водой. Для предотвращения вторичных реакций между продуктами электролиза используют *диафрагмы* (перегородки между анодом и катодом), препятствующие диффузии определенных ионов.

### 13.3 Разряд катионов. Катодные процессы

Поскольку катод при электролизе имеет отрицательный заряд, то к нему в растворе перемещаются положительно заряженные ионы, а именно катионы металлов ( $Me^{n+}$ ) или катионы водорода ( $H^+$ ), мерой химической активности которых является значение стандартного электродного потенциала (таблица 13.2). Поэтому поведение катионов при электролизе будет определяться положением данного металла в электрохимическом ряду напряжений.

Кроме того, из-за потенциального участия молекул воды в процессах восстановления на катоде при записи уравнений электролиза необходимо учитывать возможность протекания сразу нескольких процессов, а также их взаимную последовательность.

При электролизе *на катоде* в первую очередь происходит *восстановление* наиболее активного окислителя, т.е. протекает химическая реакция с *наибольшим* значением электродного потенциала.

Для того чтобы определить, какие процессы будут происходить на катоде при электролизе водного раствора, удобно руководствоваться следующими правилами:

1) Катионы металлов, расположенных в ряду напряжений после водорода (со стандартным электродным потенциалом больше, чем у водорода),  $Cu^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Au^{3+}$  и др. при электролизе почти полностью восстанавливаются на катоде и выделяются в виде металла.

2) Катионы металлов, расположенных в начале ряда (со стандартным электродным потенциалом меньше, чем у алюминия),  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  и др. при электролизе не восстанавливаются, вместо них восстанавливаются молекулы воды.

3) Катионы металлов, расположенных в ряду после алюминия и до водорода (со стандартным электродным потенциалом больше, чем у алюминия, но меньше, чем у водорода),  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и др. при электролизе восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды. Восстановление металлов этой группы становится возможным благодаря перенапряжению водорода.

Кроме того, поскольку потенциал реакций восстановления ионов водорода сильно зависит от характера среды (кислая, нейтральная, щелочная):

кислая среда,	$E(H^+/H_2) = 0.000\text{ В};$
нейтральная среда,	$E(H^+/H_2) = -0.413\text{ В};$
щелочная среда,	$E(H^+/H_2) = -0.826\text{ В};$

при окончательном выборе катодной реакции нужно учитывать еще и значение водородного показателя. Последовательность разрядки катионов при электролизе водных растворов в зависимости от характера среды приведена на рисунке 13.2.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАЗРЯДКИ (ВОССТАНОВЛЕНИЯ) КАТИОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

НЕЙТРАЛЬНАЯ СРЕДА (pH=7)															
Стандартный электродный потенциал, E° (Me <sup>n+</sup> /Me), В															
Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	
Mn	Cr	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Pd	Au	
-1.19	-0.85	-0.76	-0.44	-0.40	-0.28	-0.23	-0.14	-0.13	0.00	0.34	0.80	0.85	0.92	1.50	
Катодные процессы:															
				Одновременное выделение металла и водорода				Выделение металла							
2H <sub>2</sub> O + 2e = H <sub>2</sub> ↑ + 2OH <sup>-</sup>				Me <sup>n+</sup> + ne <sup>-</sup> = Me 2H <sub>2</sub> O + 2e = H <sub>2</sub> ↑ + 2OH <sup>-</sup>				Me <sup>n+</sup> + ne <sup>-</sup> = Me							
КИСЛАЯ СРЕДА (pH=0)															
Стандартный электродный потенциал, E° (Me <sup>n+</sup> /Me), В															
Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	
Mn	Cr	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Pd	Au	
-1.19	-0.85	-0.76	-0.44	-0.40	-0.28	-0.23	-0.14	-0.13	0.00	0.34	0.80	0.85	0.92	1.50	
Катодные процессы:															
				Одновременное выделение металла и водорода				Выделение металла							
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> ↑				Me <sup>n+</sup> + ne <sup>-</sup> = Me 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> ↑				Me <sup>n+</sup> + ne <sup>-</sup> = Me							

Рис. 13.2 Схема последовательности катодных процессов при электролизе водных растворов

Таблица 13.2 Стандартные электродные потенциалы ионов металлов в водных растворах

Полуреакция	$E^\circ$ , В	Полуреакция	$E^\circ$ , В
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.045	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2.925	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.441
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.924	<b><math>2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2</math> (pH=7)</b>	-0.413
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2.923	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.404
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2.905	$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0.336
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2.888	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0.277
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.864	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.234
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.711	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.141
$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2.522	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.370	<b><math>2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2</math> (pH=0)</b>	0.000
$\text{Sc}^{3+} + 3e^- = \text{Sc}$	-2.077	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0.317
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1.847	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0.338
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.700	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0.750
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.192	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0.799
$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1.125	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0.850
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0.852	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0.915
<b><math>2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-</math></b>	-0.830	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1.498

Следует также отметить, что если к раствору, содержащему несколько катионов, приложить постепенно возрастающее напряжение, то электролиз начинается тогда, когда достигается потенциал разложения катиона с наиболее положительным значением потенциала. Так, при электролизе раствора, содержащего ионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.338\text{В}$ ) и  $\text{Zn}^{2+}$  ( $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{В}$ ), на катоде вначале выделяется медь, и лишь после того, как почти все ионы меди разрядятся, начнет выделяться цинк.

### 13.4 Разряд анионов. Анодные процессы

На аноде в электролизере протекают реакции окисления. При электролизе анод имеет положительный заряд, поэтому в растворе к нему перемещаются отрицательно заряженные ионы, в частности анионы кислотных остатков, которые при определенных условиях могут окисляться. В процессах окисления также могут принимать участие и молекулы воды, и даже сам материал, из которого изготовлен анод.

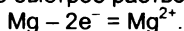
При электролизе *на аноде* в первую очередь происходит окисление наиболее активного восстановителя, т.е. протекает химическая реакция с *наименьшим* значением электродного потенциала.

При записи уравнений анодных реакций, таким образом, необходимо учитывать состав электролита и материал анода.

В зависимости от материала, из которого они изготовлены, аноды могут быть:

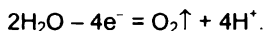
– *нерастворимыми* или *инертными* (Pt, Au, Ir, графит или уголь и др.), которые служат лишь передатчиками электронов и не принимают непосредственного участия в химических процессах;

– *растворимыми* или *активными* (Cu, Ag, Zn, Cd, Ni и т.д.). Активные электроды при электролизе окисляются и могут переходить в раствор в виде ионов. Анод тогда является активным (т.е. происходит его окисление), когда его материал легче отдает электроны, чем анион в растворе (т.е. потенциал процесса  $Me - ne^- = Me^{n+}$  самый низкий). Например, при электролизе с магниевым анодом происходит его быстрое растворение:



При электролизе водных растворов солей и кислот с инертным анодом необходимо учитывать особенности поведения анионов, которые можно разделить на две группы:

- анионы кислородсодержащих кислот и их солей с максимальной степенью окисления элемента ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$  и др.), а также фторид-ион  $F^-$  не окисляются на аноде. Вместо них окисляются молекулы воды с выделением кислорода:



- анионы бескислородных кислот и кислородсодержащих кислот с промежуточной степенью окисления элемента ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$  и др.), а также гидроксид-ион ( $OH^-$ ) окисляются на аноде. Соответствующие полуреакции и их потенциалы приведены в таблице 13.3.

Таблица 13.3 Стандартные электродные потенциалы полуреакций окисления анионов

Полуреакция	$E^\circ$ , В
$4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$	0.401
<i>Бескислородные кислоты</i>	
$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$	1.359
$2Br^- - 2e^- = Br_2$	1.065
$2I^- - 2e^- = I_2$	0.536
$S^{2-} + 4H_2O - 8e^- = SO_4^{2-} + 8H^+$	0.149

Возможность разрядки анионов иногда зависит и от их концентрации, например, в случае электролиза разбавленных растворов хлоридов происходит выделение кислорода, концентрированных – выделение хлора с примесью кислорода.

### 13.5 Законы электролиза

Основные количественные закономерности, отражающие закон сохранения массы и энергии в электрохимических реакциях, установлены в *законах электролиза* или *законах Фарадея*, названных так в честь великого английского ученого Майкла Фарадея (1791-1867), который впервые сформулировал их в 1833 году.

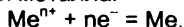
☑ *Первый закон электролиза:* Масса вещества, образующегося при электролизе пропорциональна силе тока и времени электролиза, т.е. количеству пропущенного электричества.

☑ *Второй закон электролиза:* Для различных электродных процессов при одинаковом количестве пропущенного электричества массы прореагировавших веществ относятся друг к другу как эквивалентные массы этих веществ.

Оба закона электролиза могут быть объединены одной математической формулой:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}, \quad (13.1)$$

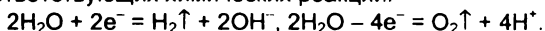
где  $m$  – масса вещества (г), образующегося при электролизе;  $M$  – молярная масса вещества (г/моль);  $I$  – сила тока (А);  $\tau$  – время электролиза (с);  $F$  – постоянная Фарадея ( $\approx 96500$  Кл/моль);  $n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе. Для реакций восстановления ионов металла,  $n$  численно равно степени окисления металла:



Для реакций, протекающих с участием газообразных веществ законы электролиза могут быть записаны в виде:

$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}, \quad (13.2)$$

где  $V$  – объем вещества ( $\text{дм}^3$ ), выделившегося при электролизе;  $V_m$  – молярный объем газа (при нормальных условиях  $V_m = 22.4 \text{ дм}^3/\text{моль}$ );  $I$  – сила тока (А);  $\tau$  – время электролиза (с);  $F$  – постоянная Фарадея ( $\approx 96500$  Кл/моль);  $n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе. При выделении водорода  $n = 2$ , а при выделении кислорода  $n = 4$ , что следует из уравнений соответствующих химических реакций:



Показателем эффективности электролиза является выход по току,  $\eta$ , определяемый как отношение массы вещества, практически полученной в данных условиях электролиза ( $m_{\text{практ.}}$ ), к массе вещества, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея ( $m_{\text{теор.}}$ ). Как правило, выход по току принято выражать в процентах:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%, \quad (13.3)$$

Законы Фарадея относятся к строгим законам, но в ряде случаев могут наблюдаться кажущиеся отклонения от них, вызываемые, например, потерями электричества на протекание параллельных реакций или на зарядку двойного электрического слоя в нестационарных процессах. Устройства, в которых полностью устранены указанные причины, получили название *кулонометров*. Кулонометры позволяют по массе продуктов электролиза точно установить количество пропущенного электричества.

### 13.6 Уравнения реакций электролиза

Для написания уравнений реакций, проходящих при электролизе, и прогнозирования продуктов электролиза необходимо ответить на некоторые вопросы и учесть ряд обстоятельств. Для этого рекомендуется следующая последовательность действий:

– Определите, проводят электролиз *расплава* или *раствора*? Если это электролиз раствора, то необходимо учесть возможность окисления и восстановления молекул воды.

– Напишите возможные уравнения диссоциации, для того чтобы видеть, какие ионы и молекулы потенциально могут принимать участие в электрохимических реакциях?



– Определите, используется *активный* или *инертный* анод? Если анод активный, то происходит его окисление. Если анод инертный, то определите, что окисляется – анионы или молекулы воды?

– Установите, какие процессы протекают на катоде: восстановления ионов металла или молекул воды?

– Запишите суммарное уравнение электролиза. Учтите, что число электронов, участвующих в катодных реакциях, должно быть равно числу электронов, участвующих в анодных реакциях, для этого составьте электронный баланс.

– Определите, разделены ли диафрагмой катодное и анодное пространства? Если нет, то следует учесть возможность взаимодействия между продуктами электролиза.

### 13.7 Практическое применение электролиза

Процессы электролиза нашли очень широкое и разнообразное прикладное применение. Основными областями использования электролитических процессов в современной технике являются:

- получение простых веществ (металлов и неметаллов);
- *электросинтез* – получение сложных химических соединений;
- *электролитическое рафинирование* – очистка металлов от примесей;
- *гальванотехника* – получение на поверхности основы слоев металлов;
- электрохимическая обработка металлов;
- электрохимическая защита от коррозии;
- процессы водоподготовки (*электрокоагуляция*).

## 14

### КОРРОЗИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ CORROSION IN MINERAL MATERIALS MINERAL MATERIALLARYŇ KORROZIYASY

## 混凝土的腐蚀

### 14.1 Основные понятия и определения

В процессе эксплуатации зданий и сооружений конструкции и материалы, из которых они изготовлены, подвергаются многочисленным природным, технологическим и эксплуатационным воздействиям.

Факторы, воздействующие на здания и сооружения можно разделить на *внешние* (природные и искусственные) и *внутренние* (технологические и функциональные).

*Внешние воздействия* – температура; радиация (в том числе – солнечная); воздушные потоки (ветер), осадки и влага (дождь, град, снег); химические вещества; грозовые разряды; электромагнитные волны и блуждающие токи; звуковые колебания (шум) и вибрации; биологические вредители; давление грунта; морозное пучение, сейсмические волны и т.д.

*Внутренние воздействия* – нагрузки постоянные, временные и кратковременные (собственный вес, оборудование, мебель, люди и т.д.); технологический (функциональный) процесс (удары, вибрации, истирания, работа оборудования, пролив жидкости и т.д.); колебания температуры и влажности; химические вещества; биологические вредители.

*Долговечность* материалов, конструкций и зданий (сооружений) в целом определяется временем, в течение которого они сохраняют свои эксплуатационные качества на заданном уровне. Различают *физическую* и *моральную* долговечность и обратные им понятия – *физический* и *моральный износ*.

Физический износ обусловлен:

– силовыми воздействиями нагрузок, вызывающих объемное напряженное состояние материала или конструкции;

– агрессивным воздействием окружающей среды.

*Агрессивной* является среда, под воздействием которой изменяется структура и свойства материалов конструкций, что приводит к непрерывному снижению их прочности и, соответственно, к постепенному разрушению.

Совокупность самопроизвольных процессов взаимодействия материала с агрессивной окружающей средой, приводящих к постепенному изменению его свойств и в конечном итоге – разрушению называется *коррозией материала*.

Вещества и явления, способствующие разрушению материала, называются *стимуляторами*, содействующими коррозии. Вещества замедляющие коррозионное разрушение, называют *ингибиторами коррозии*.

Агрессивность и пассивность окружающей среды не имеет универсального характера, т.е. при одних условиях определенная среда может быть коррозионно агрессивной, при других – она же благоприятна. Так, теплый влажный воздух агрессивен для большинства металлов и сплавов, а для цементного бетона наоборот благоприятен, так как упрочняет его.

Коррозионное разрушение строительных материалов носит разнообразный характер: химический, физический, физико-химический.

*По агрегатному состоянию* агрессивные коррозионные среды бывают газовые, жидкие и твердые.

*Газовая среда* – это прежде всего такие соединения, как оксиды азота ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), сернистый газ ( $\text{SO}_2$ ) и др.

*Жидкая среда* – это растворы кислот, щелочей, солей, масла, нефть, растворители и др.

*Твердая среда* – это пыль, грунты, осадки химических производств, продуктов сгорания топлива и т.п.

## **14.2 Классификация минеральных материалов**

Применяемые в современной строительной технологии материалы минерального происхождения можно условно разделить на три группы (по их поведению в агрессивных средах):

*К первой группе* относятся обычные бетоны и железобетоны на портландцементе и его производных, кладочные и штукатурные строительные растворы, асбестоцементные изделия, силикатный кирпич и блоки, а также природные известняки и доломиты. Общее свойство этих материалов – содержание в них гидроксидов или карбонатов кальция и магния. Для них характерна относительно высокая щелочность, а также низкая кислотостойкость.

*Ко второй группе* относятся бетоны на жидком стекле, а также природные каменные материалы (горные породы), состоящие преимущественно из чистого кремнезема, различных солей, кремневых и поликремневых кислот, алюмосиликатов и других соединений, так называемые «кислые» горные породы. Эти материалы имеют высокую кислотостойкость и низкую щелочестойкость.

Плотные и прочные «кислые» изверженные горные породы – кварц, гранит, диабаз, базальт и др. – стойки не только к кислотам, но и щелочам низких и средних концентраций при нормальной температуре.

К *третьей группе* относится керамика – изделия из обожженной глины (кирпич, плитки, трубы и т. п.). Все керамические материалы и особенно плотные их разновидности имеют высокую кислотостойкость.

Существенная особенность большинства материалов указанных групп – полиминеральность их структуры (подавляющее большинство горных пород – *граниты, диориты, сиениты, порфиры, доломиты* и др. состоят из нескольких минералов) и значительная пористость, которая предполагает возможность фильтрации и подсоса воды или увлажнения вследствие конденсации паров. Даже такие относительно однородные горные породы как известняки содержат посторонние примеси и включения, часто существенно меняющие их состав и свойства. Еще более сложный состав имеют бетон, силикатный кирпич и другие искусственные камни.

Из перечисленных материалов в строительных конструкциях наиболее часто подвергаются коррозионному разрушению бетон и железобетон. Кинетика коррозионного разрушения этих материалов определяется наиболее слабым составляющим, обычно цементирующим веществом.

#### **14.3 Виды коррозионных процессов минеральных материалов**

Все виды коррозионных процессов минеральных материалов можно условно объединить в четыре группы: *физические, физико-химические, химические и биологические*.

*Физическая коррозия.* К числу физических воздействий, вызывающих коррозию минеральных материалов относят их попеременное увлажнение и высушивание, которое сопровождается деформациями усадки и набухания материала; отложение растворимых солей в порах материала; попеременное замерзание и оттаивание и другие температурные воздействия.

К физическим факторам приводящим к постепенному разрушению конструкций относятся также все виды механических воздействий: удары волн, истирающее действие взвешенных частиц, ударные и вибрационные нагрузки и т.д.

Естественно, что конструкции, находящиеся в напряженном состоянии, при прочих равных условиях, подвержены более интенсивному разрушению. Температурные деформации неизбежны в массивных гидротехнических конструкциях, а также присущи всем конструкциям, работающим в специфических атмосферных или промышленных условиях, когда изменения температуры среды носят циклический характер.

При нарушении влажностного равновесия между материалом и окружающей средой в материале могут возникнуть значительные градиенты влажности, что приводит к появлению усадочных деформаций (при высушивании) или деформаций набухания (при насыщении водой).

Разрушение строительных конструкций под действием попеременного замораживания и оттаивания характерно для всех открытых сооружений, работающих в условиях атмосферных воздействий с одновременным насыщением их влагой.

Как известно, объем воды при переходе в лед увеличивается приблизительно на 9%. Естественно, что вода в порах и капиллярах при заморажива-

нии оказывает большое гидравлическое давление на их стенки. Многократное повторение перехода воды в лед приводит к постепенному разрушению структуры материала, объемному расширению, появлению трещин и в результате – к снижению его прочности.

Таким образом, морозостойкость минеральных материалов во многом зависит от величины их общей пористости. Чем меньше общая пористость, тем выше морозостойкость.

Важно понимать, что физико-химические процессы на поверхности строительных материалов протекают постоянно. Так, в частности, изменение температуры окружающей среды приводит к изменению относительной влажности воздуха, что, в свою очередь, сдвигает равновесное состояние системы в сторону образования растворов. После испарения влаги растворенные соли вновь кристаллизуются на поверхности и в порах материала. Таким образом, образовавшиеся на поверхности продукты взаимодействия материала с коррозионно-агрессивными веществами непрерывно участвуют в цепи процессов *кристаллизации-гидратации-растворения* и тем самым обуславливают процессы коррозионного разрушения.

Механизм подобного разрушения объясняется возникновением *давления кристаллизации*. Точно измерить эту величину нельзя, но существует возможность ее термодинамической оценки.

Одной из солей, создающих наибольшие давления кристаллизации является хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ) широко используемый в составе солевых антифризов для обсыпки дорог. В пределах большинства населенных пунктов следы воздействия хлорида натрия встречаются повсеместно на дорожных покрытиях, фундаментах, цоколях и фасадах зданий и сооружений.

*Давление кристаллизации* следует отличать от *давления гидратации*, создаваемое определенными солями при их переходе от безводной формы к кристаллогидрату. Так, например, в процессе *гидратации* гипса развивается давление более  $200 \text{ Н/мм}^2$ . Такому давлению не в состоянии противостоять ни один минеральный природный или искусственный материал. Если гипс образуется внутри плотной структуры материала, это ведет к неизбежному его разрушению.

В связи с этим необходимо учитывать два основных условия, приводящие к возникновению этого вида коррозии:

1. *Наличие в грунте более 1%, масс. водорастворимых солей (особенно  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  и др.) или высокий уровень грунтовых вод с минерализацией не менее 3000 мг/л;*
2. *Теплота и сухость климата (дневные летние температуры  $28\text{--}30^\circ\text{C}$  и выше при относительной влажности воздуха 45% и менее).*

В этих условиях происходят подсосы водных растворов через те части фундаментов и цоколей зданий и сооружений, которые находятся в грунте. Испарение воды и разрушение стен наблюдается на высоте 10–50 см от поверхности земли.

При особенно неблагоприятных температурах и влажности в порах материала такие соли, как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и другие, из безводных или маловодных форм могут переходить в соединения с большим количеством молекул связанной воды ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и т. п.). Такой переход сопровождается уве-

личением объема твердой фазы в несколько раз с возникновением значительных давлений и, как следствие, напряжений в теле материала, вызывающих большие деформации [7].

*Физико-химическая коррозия.* Этот вид разрушения минеральных материалов происходит в основном из-за *выщелачивания* и *осмотических явлений*.

*Коррозия выщелачивания*, характерная для бетонов, обуславливается тем, что все составляющие цементного камня, в первую очередь, гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  растворяются в воде. Растворимость гидросиликатов, гидроалюминатов и других соединений кальция значительно меньшая. Поэтому под действием воды на цементный камень или бетон вначале растворяется и уносится водой щелочь – гидроксид кальция, что сопровождается нарушением сформировавшейся структуры, уменьшением плотности и прочности. После вымывания свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и снижения его концентрации в фильтрующей через бетон воде до определенной величины начинается разложение  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с выделением гидроксида кальция.

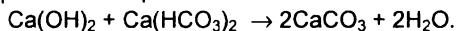
Аналогичные процессы последовательного разложения претерпевают и гидроферриты кальция ( $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ).

Длительное воздействие мягких вод на бетон может привести к полному вымыванию гидроксида кальция – *выщелачиванию* – и последующему разложению остальных гидратных соединений до аморфных рыхлых гидратов кремнезема, глинозема и оксида железа. Но и частичное вымывание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из бетона или железобетона значительно снижает прочность. Так, по данным [3], выщелачивание из бетона 15–30% (от общего его содержания в цементе) сопровождается уменьшением прочности на 40–50%.

О выщелачивании гидроксида кальция можно судить визуально по белому налету и потекам на поверхности бетонных сооружений.

Выщелачивающее действие воды зависит от наличия в ней различных растворенных веществ. Наиболее интенсивно растворяется  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в мягкой воде, близкой по составу к дистиллированной. Присутствие в воде  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  повышает растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а наличие гидрокарбонатов кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  способствует уменьшению растворимости гидроксида кальция, причем тем значительнее, чем больше их в растворе.

При высокой временной жесткости воды в бетоне может образоваться малорастворимый карбонат кальция:



Наличие  $\text{CaCO}_3$  способствует повышению плотности и коррозионной стойкости бетона и железобетона.

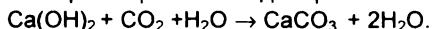
*Осмотические явления* также часто играют существенную роль в развитии коррозионных процессов. Известно, что цементный камень, а также отдельные продукты его взаимодействия с заполнителями способны проявлять свойства, характерные для полупроницаемых перегородок (мембран). Если по одну сторону такой перегородки находится раствор какой-либо соли, а по другую – вода или раствор той же соли, но меньшей концентрации, то вследствие осмоса растворитель будет проникать со стороны менее концентрированного раствора в сторону более концентрированного до тех пор, пока концентрация растворов по обе стороны перегородки не станет одинаковой. В том случае, когда раствор находится в замкнутой ячейке, окруженной полу-

проницаемой пленкой, внутри этой ячейки возникает осмотическое давление, стремящееся разорвать ее стенки.

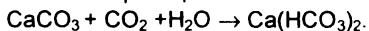
*Химическая коррозия.* К этому виду относятся: разрушения минеральных материалов кислотами, щелочами, растворами солей, различными органическими соединениями, всеми агрессивными газами; а так же биологические процессы, в результате которых образуются активные в химическом отношении продукты жизнедеятельности, приводящие к коррозии строительных конструкций из указанных материалов.

*Коррозионная активность кислот* определяется их природой, концентрацией, pH водных растворов, наличием окислительных свойств, а также температурой среды. Разрушительные действия кислот определяются и растворимостью образуемых продуктов коррозии при их взаимодействии с материалами – чем выше их растворимость тем сильнее коррозионное действие кислоты.

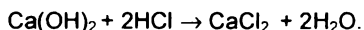
Процесс разрушения бетона в кислой среде протекает в форме реакций замещения. Образующиеся при этом продукты реакции легко растворимы и уносятся водой или выделяются в аморфном виде. Наиболее часто наблюдается коррозия бетона под действием углекислых вод, так как угольная кислота присутствует во многих природных водах. При этом вначале идет реакция между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  цементного камня и угольной кислотой (водным раствором углекислого газа) с образованием малорастворимого в воде карбоната кальция по схеме:



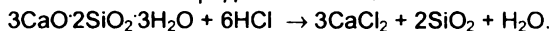
Дальнейшее действие угольной кислоты на бетон приводит к образованию растворимого гидрокарбоната по реакции:



Кроме угольной кислоты, большой коррозионной активностью обладают серная, соляная, азотная и другие неорганические кислоты. Под действием кислот на цементный камень образуются кальциевая соль и аморфные массы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Для примера можно привести схему действия соляной кислоты. Она вступает в реакцию с гидроксидом кальция, выделяющимся при твердении бетона, и образуют легко растворимую соль – хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ):



Соответственно реакция соляной кислоты с основным гидросиликатом цементного камня может быть представлена схемой:



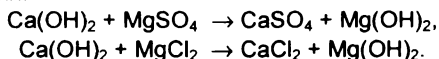
Из органических кислот активно влияют на минеральные строительные материалы уксусная, молочная, и масляная, содержащиеся обычно в пищевых продуктах и отходах их изготовления.

Процесс коррозии бетона идет и в растворах некоторых типов гидролизующихся солей, образованных катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (например,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и т.п.).

Агрессивно действуют на бетон и растворы щелочей, например  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и др., а также растворы солей, гидролизующихся с образованием ионов  $\text{OH}^-$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и т.п.).

*Магнезиальная коррозия.* Специфическое влияние на бетонные конструкции оказывают растворы солей магния. В сточных и грунтовых водах, а также морской воде, эти соли присутствуют, как правило, в виде сульфата и хлорида магния.

В основе процессов коррозии, которые протекают в строительных материалах с участием растворов этих солей, лежат реакции их взаимодействия с гидроксидом кальция:



Связывание ионов  $\text{OH}^-$  в гидроксид магния создает благоприятные условия для растворения и гидролиза гидратных новообразований в цементном камне, что, в свою очередь, приводит к разрушению бетонных и железобетонных конструкций. Коррозия под действием  $\text{MgCl}_2$  становится значительной, если его содержание в воде превышает 1,5–2 %, масс., а под действием  $\text{MgSO}_4$  – при содержании его в водном растворе 0,5–0,75 %, масс.

*Сульфатная коррозия.* Наиболее часто в природных и производственных сточных водах присутствуют сульфаты в виде солей  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др. Наличие сульфатов в воде, контактирующей с бетоном или железобетоном, приводит к повышению растворимости их составных частей, а также вызывает обменные реакции, сопровождающиеся образованием кристаллических продуктов. Это вызывает возникновение силовых напряжений в цементном камне, приводящих к нарушению его структуры, деформациям, снижению прочности и разрушению.

При действии на бетон водных растворов с большим содержанием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  наступает преимущественно гипсовая коррозия, т.к. бетон разрушается вследствие кристаллизации дигидрата сульфата кальция – гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в порах и капиллярах цементного камня.

*Биологическая коррозия.* Среди различных типов коррозии строительных материалов и конструкций особое место занимает биологическая коррозия – разрушения, вызванные микробиологическими воздействиями. Сильнее всего разрушают цементный камень динитрифицирующие бактерии. Значительно понижают прочность многих минеральных материалов анаэробные азотнофиксирующие, уrolитические и другие бактерии.

В результате жизнедеятельности динитрифицирующих бактерий образуется серная кислота. Анаэробные азотнофиксирующие бактерии образуют масляную кислоту. Агрессивное воздействие этих кислот на цементный бетон рассмотрено выше.

Уrolитические бактерии действуют в основном на мочевины, содержащуюся в сточных водах, гидролизую ее. При этом выделяются аммиак и угольная кислота, которые могут взаимодействовать с минеральными строительными материалами образуя легкорастворимые соли.

Степень активности микроорганизмов, вызывающих коррозию минеральных материалов, зависит от условий внешней среды: температуры, аэрации, pH, наличия растворенных солей в воде и почве и др.

#### 14.4 Особенности процессов коррозии бетона и железобетона

Как известно, бетон представляет собой твердую композицию, образующуюся в результате сложных физико-химических процессов гидратации компонентов цемента и минеральных заполнителей различной степени дисперсности.

Было предложено классифицировать коррозионные процессы, возникающие в цементных бетонах под действием *жидких* агрессивных сред по основным признакам, как *коррозию I, II и III вида*.

В соответствии с этой классификацией, к *коррозии I вида* относят процессы, протекающие в бетоне под действием вод с малой временной жесткостью. Некоторые составляющие цементного камня растворяются в воде и уносятся при ее фильтрации сквозь толщу бетона.

Процессы, которые называют *коррозией II вида*, развиваются в бетоне под действием вод, содержащих вещества, вступающие в химические реакции с цементным камнем. Образующиеся при этом продукты реакций либо легко растворимы и уносятся водой, либо выделяются на месте реакции в виде аморфных масс, не обладающих вяжущими свойствами. К этой группе могут быть отнесены, например, процессы коррозии, связанные с воздействием на бетон различных кислот и солей.

Под *коррозией III вида* понимаются процессы, вызванные обменными реакциями агрессивной среды с составляющими цементного камня, дающими продукты, которые, кристаллизуясь в порах и капиллярах, разрушают его структуру.

Очевидно, что в реальных условиях эксплуатации на бетонные конструкции одновременно воздействуют различные агрессивные факторы, вызывающие, в различной степени, коррозию всех указанных видов. Как правило, наиболее интенсивно идут процессы, вызывающие коррозию II вида.

*Коррозия арматуры в бетоне.* Основные факторы, влияющие на коррозию металлов, в том числе и арматуры железобетона, рассмотрены в предыдущем разделе. Однако следует отметить явление защитного действия бетона по отношению к арматуре, которое выражается в способности цементного камня пассивировать сталь.

Отсутствие коррозии стали в железобетоне объясняется её пассивностью в щелочной среде. Если же поверхность арматуры остается активной (или пассивируется частично) при изготовлении конструкции (либо в процессе ее эксплуатации), то будет иметь место коррозия арматуры.

Для сохранения пассивного состояния арматурной стали в железобетоне необходим ее постоянный контакт с поровой жидкостью, имеющей высокую щелочность. В обычном плотном бетоне нормального твердения, приготовленном на портландцементе, существует значительный запас гидроксида кальция, обеспечивающего щелочную среду. Однако, если цемент содержит определенные активные гидравлические добавки, то значительная часть гидроксида кальция может ими связываться. Это связывание интенсифицируется при тепловой обработке бетона, что приводит к существенному снижению щелочности поровой жидкости.

В связи с этим, следует отметить, что того существуют бетоны, которые, сами по себе, не могут обеспечить сохранность арматуры по рассмотренному механизму, так как имеют пониженное значение щелочности поровой жидкости. К ним относятся цементные или силикатные бетоны автоклавного твердения, бетоны на гипсоцементно-пуццолановом вяжущем. Сохранность арматуры в таких бетонах обеспечивается нанесением на арматуру специальных защитных покрытий: цементно-битумных, цементно-полистирольных, цементно-латексных и др.

#### **14.5 Коррозия каменных и керамических материалов**

Физико-химические свойства природных каменных материалов определяются свойствами горных пород (изверженных, осадочных и метафорических), из которых они получены.



Изверженные кристаллические и стекловидно-аморфные породы имеют хорошую кислотостойкость, достаточную стойкость к действию щелочей, а также высокую морозостойкость. Они широко применяются в строительстве зданий и сооружений, в особенности при устройстве фундаментов, стен, перекрытий и других конструкций.

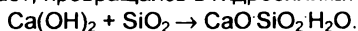
Осадочные породы также широко используются в строительстве, но они не отличаются высокой коррозионной стойкостью (кроме песка и гравия, сохранивших свойства первичных пород и обладающих высокой кислотостойкостью и достаточной щелочестойкостью).

Из метаморфических пород наиболее распространены в строительстве песчаники, кварциты и мрамор. Они обладают примерно такими же химическими свойствами, как и те породы, из которых они образовались. Коррозионная стойкость песчаников зависит главным образом от характера природного цемента, связывающего песчаный, в основном, кварцевый скелет этого материала (например, известковые песчаники – кислотостойки и достаточно щелочестойки, а железистые песчаники высокой коррозионной стойкостью не отличаются).

*Кварциты* (разновидность песчаников) состоят из зерен кварца, сцементированных кремнистым цементом или без цементации (кристаллические кварциты) – обладают высокой кислотостойкостью и стойкостью к действию щелочей.

*Мрамор* – разновидность известняков и доломитов с зернами  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , скрепленных непосредственным сцеплением кристаллов. Он широко применяется в виде полированных плит, блоков, плитки и др. в качестве облицовочно-декоративного материала. Однако мрамор, особенно на неполированных поверхностях, не обладает высокой коррозионной стойкостью и разрушается, если в воздухе имеются сернистые газы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ).

*Силикатный кирпич и другие силикатные изделия.* Силикатный кирпич изготавливается из смеси кварцевого песка, содержащего не менее 90%  $\text{SiO}_2$ , и быстротвердеющей извести. После автоклавной обработки извести и кремнезема песка кирпич отвердевает, превращаясь в гидросиликат кальция по реакции:



Присутствие в силикатном кирпиче оксида кальция (извести) делает его коррозионно нестойким даже против слабых водных растворов минеральных и органических кислот (особенно при повышенной влажности). Силикатный кирпич нельзя эксплуатировать и при повышенных температурах т.к. при  $600^\circ\text{C}$  и более в нем значительно расширяется оксид кремния, что приводит к разрушению кирпича.

Кроме силикатного кирпича, в строительстве широко применяются другие силикатные изделия – стеновые блоки, облицовочные плиты, ступени и др. Несмотря на особенности технологии производства отдельных изделий и разную их прочность, физико-химические и коррозионные свойства этих материалов такие же, как у обычного силикатного кирпича.

*Керамические материалы.* Большинство керамических материалов, особенно плотные, имеют хорошую коррозионную стойкость к кислотам и удовлетворительную – к раствором щелочей. Однако обыкновенный глиняный кирпич, состоящий в основном из кремнезема и глинозема, не стоек против действия водных растворов щелочей, а также растворов минеральных и органических кислот, образующих с глиноземом легкорастворимые, вымываемые соли.

Естественно, что независимо от химических процессов, увлажнение кирпича само по себе снижает его прочность и морозостойкость. Поэтому химическая и физическая коррозия поражает прежде всего места, подверженные систематическому увлажнению: фундаменты, стены влажных помещений.

Керамические плитки благодаря высокому содержанию алюмосиликатов стойки к действию большинства органических и минеральных кислот (кроме плавиковой). Их устойчивость к действию растворов щелочей зависит от состава и плотности плитки.

---

# 15

## ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ BASIC PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY POLIMER HIMIYANYŇ ESASLARY

### 聚合物

---

#### 15.1 Основные определения

*Полимеры* – это природные и синтетические соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок, соединенных между собой химическими связями в длинные линейные или разветвленные цепи.

*Составное звено* – группа атомов, с помощью которой можно описать строение полимера.

*Повторяющееся составное звено* – составное звено, которое многократно повторяется.

*Концевые группы* – группы на концах полимерной цепи.

*Макромолекула* – молекула полимера, состоящая из повторяющихся составных звеньев и концевых групп.

*Мономеры* – вещества, из которых образуются полимер.

*Мономерное звено* – это повторяющееся составное звено, имеющее тот же состав, что и мономер, использованный для получения полимера.

Переход от низкомолекулярного соединения к полимеру происходит в результате роста повторяющихся звеньев. Комплекс свойств полимера остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких звеньев. Молекулярная масса большинства полимеров больше 5000. Промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами занимают олигомеры.

*Олигомером* называется вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомеров изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Молекулярная масса олигомеров лежит в пределах 500 – 5000.

*Сополимер* – полимер, образованный мономерами двух и более типов.

*Полимеризация* – это процесс превращения мономера или смеси мономеров в полимер.

*Олигомеризация* – это процесс превращения мономера или смеси мономеров в олигомер.

**Функциональная группа** – часть молекулы, определяющая принадлежность вещества к тому или иному классу соединений и имеющая характерную реакционную способность.

**Реакционный центр** – активная часть макромолекулы, непосредственно участвующая в химическом взаимодействии.

### 15.2 Численные характеристики

**Степенью полимеризации ( $n$ )** полимера называют число повторяющихся элементарных составных звеньев полимерной цепи. Для большинства синтетических полимеров степень полимеризации находится в пределах  $10^2$ - $10^4$ , для природных полимеров эта величина существенно больше.

Произведение степени полимеризации на молекулярную массу повторяющегося составного звена ( $M_0$ ) есть молекулярная масса полимера ( $M$ ):

$$M = n \cdot M_0$$

Химические реакции в процессе синтеза полимеров носят вероятностный характер. По этой причине практически невозможно получить макромолекулы одинаковой длины. Эта неоднородность полимерных макромолекул по размерам получила название полидисперсности. По этой причине численные характеристики полимеров усредняются по какому либо параметру и носят статистический характер.

**Среднечисловая молекулярная масса ( $M_n$ )** представляет собой отношение массы полимера  $W$  к общему числу его макромолекул:

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

где  $N_i$  - число молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

**Среднемассовая молекулярная масса ( $M_w$ )** вычисляется из соотношения:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum f_i M_i$$

Среднемассовая молекулярная масса – это средняя статистическая величина, определяемая массовыми долями молекул каждого размера. Более тяжелые макромолекулы входят в сумму с большим статистическим весом. Для полидисперсных систем  $M_n < M_w$ .

### 15.3 Номенклатура полимеров

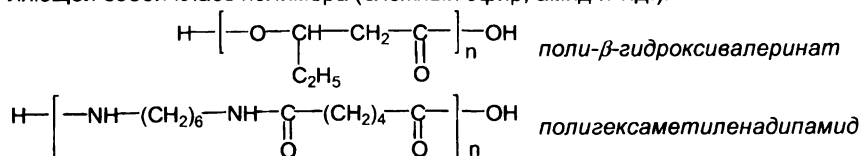
На сегодняшний день существуют две различные номенклатуры высокомолекулярных соединений: **рациональная** (исторически сложившаяся) и **систематическая** (рекомендованная ИЮПАК - Международным союзом по теоретической и прикладной химии). На практике для наименования полимера чаще применяют более простую рациональную номенклатуру. Рассмотрим ее основные положения.

Для полимеризационных полимеров название образуется от названия исходного мономера с приставкой **поли-**:



Для поликонденсационных полимеров названия основываются на химическом строении повторяющегося составного звена. Название полимера состоит

из приставки *поли-* и названия структурной повторяющейся группы, определяющей собой класс полимера (сложный эфир, амид и т.д.):



Помимо использования химической номенклатуры для наименования многих полимеров и материалов на их основе в повседневном обиходе используются фирменные названия.

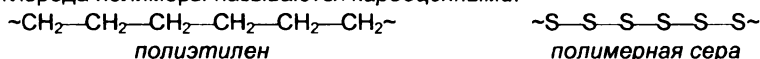
### 15.4 Классификация полимеров

Существует несколько признаков, положенных в основу классификации полимеров.

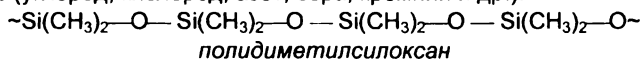
I. По происхождению полимеры подразделяют на *природные* (входящие в состав животных или растительных организмов), *искусственные* (получаемые модификацией природных) и *синтетические* (получаемые из низкомолекулярных веществ (мономеров)). К природным полимерам относятся белки, целлюлоза, хитин, натуральный каучук, крахмал, нуклеиновые кислоты и др.; к искусственным полимерам относятся многочисленные производные целлюлозы – ацетаты, нитраты и др.; к синтетическим полимерам относятся полиэтилен, полистирол, полиамиды, силиконы и многие другие.

II. По строению основной цепи макромолекулы полимеры подразделяются на две группы:

1. *Гомоцепные полимеры*. Содержат в основной цепи макромолекулы только атомы одного вида. В случае, когда цепь образована только атомами углерода полимеры называются *карбоцепными*.



2. *Гетероцепные полимеры*. Содержат в основной цепи атомы нескольких элементов (углерод, кислород, азот, сера, кремний и др.):



III. По химической природе составного повторяющегося звена полимеры подразделяются на несколько групп. К наиболее многочисленным относятся:

*Полиолефины* – карбоцепные полимеры, содержащие в качестве заместителей атомы водорода или алкильные группы (*полиэтилен, полипропилен, полибутен-1 и др.*).

*Галогенсодержащие полианы* – карбоцепные полимеры, содержащие в качестве заместителей помимо атомов водорода атомы галогенов (*поливинилхлорид, политетрафторэтилен и др.*).

*Полиэфиры* – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи сложноэфирные группы  $-\text{CO}-\text{O}-$  (*полибутилентерефталат, поли-β-гидроксипропионат и др.*).

*Полиамиды* – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи амидные группы  $—CO—NH—$  (*полигексаметиленсебацинамид, поликапроамид и др.*).

IV. По строению макромолекул полимеры могут быть линейными, разветвленными либо сшитыми (сетчатыми) (рисунок 15.1).

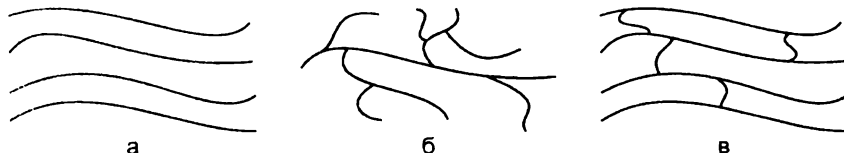


Рисунок 15.1 Типы полимеров в зависимости от строения макромолекул: а – линейный полимер; б – разветвленный полимер; в – сшитый полимер.

*Линейные полимеры* характеризуются плотной упаковкой и поэтому имеют высокую плотность, прочность на разрыв и температуру плавления (например, *полиэтилен высокой плотности, полиоксиметилен и др.*).

*Разветвленные полимеры* характеризуются рыхлой упаковкой и поэтому имеют меньшую прочность на разрыв и более низкие температуры плавления, чем линейные полимеры (например, *полиэтилен низкой плотности и др.*).

*Сшитые или сетчатые полимеры* образуются в результате соединения линейных или разветвленных макромолекул поперечными химическими связями с формированием пространственной трехмерной сетки и представляют собой фактически одну большую макромолекулу. Эти полимеры характеризуются высокими твердостью, жесткостью и хрупкостью (например *отвержденные фенолформальдегидные смолы, эпоксидные смолы и др.*).

V. По методу получения полимеры делятся на *полимеризационные* (получаемые в результате реакции полимеризации) и *поликонденсационные* (получаемые реакцией поликонденсации). К полимеризационным полимерам относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др. К поликонденсационным относятся полиамиды, полиэферы, поликарбонаты и др.

Материалы, получаемые на основе полимеров также относят к различным классам:

- пластические массы;
- эластомеры или каучуки;
- волокна.

*Пластические массы (пластики, пластмассы)* - материалы, основой которых являются высокомолекулярные соединения, которым можно придать необходимую форму при воздействии температуры и (или) давления. В зависимости от поведения при нагревании пластмассы делят на термопласты и реактопласты.

*Термопласты (термопластические пластмассы)* размягчаются при нагревании и в горячем состоянии формируются в изделия, а при охлаждении затвердевают и сохраняют заданную форму; причем цикл нагревания/охлаждения можно повторять многократно. Макромолекулы термопластов преимущественно линейные, иногда с небольшим разветвлением цепей, поэтому почти полностью отсутствуют сильные межмолекулярные взаимодействия. К термопластам относятся *полиолефины, поливинилхлорид, линейные полиуретаны, полиоксиметилен и др.*

*Реактопласты (термореактивные полимеры)* размягчаются при нагревании и способны при этом необратимо переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, вследствие химических реакций, протекающих под влиянием высокой температуры или катализаторов. Реактопласты, как правило, являются сетчатыми полимерами. К ним относятся *отвержденные эпоксидные смолы, полиэфирные смолы и др.*

*Эластомеры* – материалы на основе высокомолекулярных соединений обладающие высокоэластическими свойствами, т.е. способные к большим по величине обратимым деформациям. Примером эластомеров являются натуральные и синтетические каучуки: *полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен и др.*

### **15.5 Основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений**

Значительная молекулярная масса и цепное строение макромолекул приводит к следующим отличиям в свойствах полимеров от обычных низкомолекулярных соединений:

1. Высокомолекулярные соединения могут существовать только в конденсированной фазе (твердое или жидкое агрегатное состояние). Переход в газообразное состояние без разрушения молекул полимера невозможен.

2. Цепное строение макромолекул приводит к сильному сцеплению между ними, благодаря чему полимеры приобретают пленко- и волокнообразующие свойства.

3. Растворы полимеров обладают высокой вязкостью, вследствие больших размеров макромолекул. Растворение полимеров происходит с очень низкой скоростью. Стадии полного растворения предшествует стадия набухания (одностороннего поглощения низкомолекулярной жидкости или ее пара объемом полимера). Сшитые полимеры с трехмерной структурой неспособны к полному растворению без разрушения химических связей между макромолекулами. Растворы полимеров значительно отклоняются от идеальности, для них не выполняются законы Рауля и Вант-Гоффа.

4. Гибкость макромолекул и их цепное строение обуславливают эластичность полимеров, т.е. способность полимеров к обратимым деформациям под действием небольших нагрузок.

5. Структура полимеров приводит к значительному отличию в скорости и полноте протекания химических реакций от аналогичных с участием низкомолекулярных веществ. Практически всегда протекают побочные химические реакции. Свойства высокомолекулярных соединений могут значительно изменяться под воздействием небольших количеств других химических соединений (сера в реакциях вулканизации, озон в реакциях деструкции, кислоты в реакции гидролиза и т.д.).

### **15.6 Реакции получения полимеров**

Для синтеза полимеров из мономеров используют два типа реакций: реакции полимеризации и реакции поликонденсации.

1. *Полимеризация.* Как правило, данные реакции служат для получения гомоцепных полимеров. В процессе полимеризации происходит последовательное присоединение мономера к активному центру растущей полимерной

цепи. В качестве мономеров в реакциях полимеризации способны выступать либо соединения, содержащие кратную связь (чаще всего  $C=C$ , реже  $C\equiv C$ ,  $C=O$  и др.), либо некоторые циклические соединения. В зависимости от природы активного центра реакции полимеризации способны проходить по свободнорадикальному, ионному и ионно-радикальному механизмам. Побочные вещества при полимеризации не образуются.

2. *Поликонденсация*. Как правило, служит для получения гетероцепных полимеров. Поликонденсация включает в себя реакции между молекулами мономеров, содержащих две и более функциональные группы (чаще всего  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ). В ходе реакции поликонденсации образуются побочные продукты, чаще всего, вода. Различают два типа данных реакций: *гомополиконденсацию* и *гетерополиконденсацию*.

В гомополиконденсации принимают участие вещества, содержащие в молекуле различные функциональные группы, способные взаимодействовать между собой, в частности, гидроксогруппу ( $-OH$ ) или аминогруппу ( $-NH_2$ ) и группу карбоновой кислоты ( $-COOH$ ).

В гетерополиконденсации принимают участие мономеры, в отдельности неспособные к образованию полимеров, но образующие их между собой. Каждая молекула является носителем двух и более функциональных групп только одного типа.

### Литература

1. Коровин, Н.В. Общая химия : учеб. для технических направ. и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М. : Высшая школа, 1998. – 558 с.
2. Лучинский, Г.П. Общая химия : учеб. для инженерно-технических (нехим.) спец. вузов. / Г.П. Лучинский. – М. : Высшая школа, 1985. – 416 с.
3. Фролов, В.В. Химия: учеб. пособие для вузов. / В.В. Фролов. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Высшая школа, 1979. – 559 с.
4. Бесчастнов, А.Г. Общая химия : учеб. пособие для студ. инженерно-технических (нехим.) спец. вузов. / А.Г. Бесчастнов. – Минск : Выш. шк., 1977. – 464 с.
5. Химия: учебник / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 748 с.
6. Стёпин Б.Д. Неорганическая химия: учеб. для хим. и химико-технол. спец. вузов / Б.Д. Стёпин, А.А. Цветков – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.
7. Шишонок, М.В. Основы химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / М.В. Шишонок, Л.П. Круль. – Минск: БГУ, 2009. – 159 с.

Содержание  
Content  
Mazmun

篇目

1 Номенклатура неорганических соединений Nomenclature of inorganic compounds Organiki дәл birleşmelerin nomenglaturasy	
<b>无机化合物的命名法</b>	<b>3</b>
1.1 Химические элементы	3
1.2 Простые вещества	4
1.3 Катионы и анионы	5
1.4 Сложные вещества	6
2 Основы неорганической химии Basic principles of inorganic chemistry Organiki дәл himiýanyň esaslary	
<b>无机化学</b>	<b>9</b>
2.1 Классификация неорганических соединений	9
2.2. Генетическая связь между неорганическими соединениями	12
3 Химическая стехиометрия Chemical stoichiometry Himiki stehiometriýa	
<b>化学计量</b>	<b>15</b>
3.1 Основные понятия и определения	15
3.2 Основные количественные законы химии	17
4 Химическая термодинамика Chemical thermodynamics Himiki termodinamika	
<b>化學熱力學</b>	<b>18</b>
4.1 Химическая термодинамика. Основные определения	18
4.2 Первое начало термодинамики. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия	19
4.3 Стандартное состояние	20
4.4 Термохимические расчеты. Закон Гесса	20
4.5 Энтропия. Второе и третье начала термодинамики	22
4.6 Энергия Гиббса	24
5 Химическая кинетика Chemical kinetics Himiki kinetika	
<b>化学动力学</b>	<b>26</b>



5.1	Скорость химической реакции	26
5.2	Кинетическая кривая	26
5.3	Влияние различных факторов на скорость химической реакции	27
5.3.1	Влияние природы реагирующих веществ	28
5.3.2	Влияние концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс	28
5.3.3	Порядок реакции	29
5.3.4	Влияние температуры. Уравнение Аррениуса	30
5.4	Теория переходного состояния. Энергетические диаграммы	31
5.5	Катализ	33
5.6	Обратимые химические реакции. Химическое равновесие	35
5.7	Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	37
6	Растворы Solutions Erginler	38
	<b>溶液</b>	
6.1	Основные понятия	38
6.2	Процесс растворения. Строение растворов	39
6.3	Основные способы выражения состава растворов	40
6.4	Коллигативные свойства растворов	41
7	Гидролиз солей Hydrolysis of salts Duzlaryň gidrolizi	43
	<b>水解</b>	
7.1	Гидролиз по аниону	43
7.2	Гидролиз по катиону	44
7.3	Гидролиз по катиону и по аниону	45
7.4	Полный гидролиз	46
8	Комплексные соединения Coordination complex Kompleks birleşmeleri	46
	<b>配位化合物</b>	
8.1	Координационная теория Вернера	46
8.2	Химическая связь в комплексных соединениях	47
8.3	Состав комплексных соединений	49
8.4	Номенклатура комплексных соединений	50
8.5	Особенности электролитической диссоциации комплексных соединений	52

9 Окислительно-восстановительные реакции Redox (reduction-oxidation) reactions Okislenme-dikeldirme reaksiyası	53
<b>氧化还原反应</b>	53
9.1 Степень окисления	53
9.2 Окислительно-восстановительные реакции. Типы окислителей и восстановителей	55
9.3 Методы расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций	57
10 Гальванические элементы Galvanic cells Galvaniki elementler	59
<b>伽伐尼電池</b>	59
10.1 Двойной электрический слой. Электродный потенциал	59
10.2 Стандартный электродный потенциал и методы его измерения	61
10.3 Уравнение Нернста	61
10.4 Электрохимический ряд напряжений металлов	63
10.5 Гальванический элемент Даниэля	64
10.6 Составление схемы гальванических элементов	66
10.7 Электродвижущая сила и напряжение гальванического элемента	66
11 Коррозия металлов Corrosion in metals Metalyň korroziyası	67
<b>金属的腐蚀</b>	67
11.1 Классификация коррозионных процессов	67
11.2 Механизм электрохимической коррозии стали	69
11.3 Кинетика коррозионных процессов. Пассивация	71
11.4 Методы защиты от коррозии	72
11.4.1 Легирование металлов	73
11.4.2 Металлические покрытия	73
11.4.3 Неметаллические неорганические покрытия	73
11.4.4 Антикоррозионные лакокрасочные покрытия	74
11.4.5 Изменение свойств коррозионной среды	75
11.4.6 Электрохимическая защита	75
12 Химия металлов Chemistry of metals Metalyň himiýasy	76
<b>金属的化学性质</b>	76
12.1 Физические свойства металлов. Металлическая связь	76
12.2 Классификация металлов	77

12.3 Распространенность металлов в природе	78
12.4 Промышленное получение металлов. Металлургия	79
12.5 Химические свойства металлов	80
13 Электролиз Electrolysis Elektroliz	81
<b>电解</b>	
13.1 Основные понятия и определения. Электролиз расплавов	81
13.2 Роль воды при электролизе водных растворов	83
13.3 Разряд катионов. Катодные процессы	84
13.4 Разряд анионов. Анодные процессы	86
13.5 Законы электролиза	87
13.6 Уравнения реакций электролиза	88
13.7 Практическое применение электролиза	89
14 Коррозия минеральных материалов Corrosion in mineral materials Mineral materiallaryň korroziýasy	89
<b>混凝土的腐蚀</b>	
14.1 Основные понятия и определения	89
14.2 Классификация минеральных материалов	90
14.3 Виды коррозионных процессов минеральных материалов	91
14.4 Особенности процессов коррозии бетона и железобетона	95
14.5 Коррозия каменных и керамических материалов	96
15 Основы химии полимеров Basic principles of polymer chemistry Polimer himiýanyň esaslary	98
<b>聚合物</b>	
15.1 Основные определения	98
15.2 Численные характеристики	99
15.3 Номенклатура полимеров	99
15.4 Классификация полимеров	100
15.5 Основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений	102
15.6 Реакции получения полимеров	102
Литература	103

Учебное издание

**ХАЛЕЦКИЙ** Виталий Анатольевич  
**БАСОВ** Сергей Владимирович  
**ТУР** Элина Аркадьевна

**Адаптированный конспект лекций  
по дисциплине**

**«ХИМИЯ»**

**для иностранных студентов  
технических специальностей**

*Текст печатается в авторской редакции*

Ответственный за выпуск: Халецкий В.А.  
Редактор: Боровикова Е.А.  
Компьютерный набор и вёрстка: Халецкий В.А., Боровикова Е.А.  
Корректор: Никитчик Е.В.

ISBN 978-985-493-270-5



Издательство БрГТУ.  
Лицензия № 02330/0549435 от 08.04.2009 г.  
Подписано к печати 16.12.2013г. Формат 60×84 1/16.  
Бумага «Снегурочка». Усл. п.л. 6.28.  
Уч.-изд. л. 6.75. Тираж 50 экз. Заказ № 1236.  
Отпечатано на ризографе Учреждения образования  
«Брестский государственный технический  
университет».  
224017, Брест, ул.Московская, 267.