

Навоийский горно – металлургический комбинат

Навоийский государственный горный институт

Кафедра «Химия и химическая технология»

# КУРС ЛЕКЦИЙ

**по предмету: «Химия»**

для студентов бакалавриата обучающихся по направлению  
В5520400 – «Металлургия»



**Навоий 2010**

Составители:

доцент Мардонов У.М., Турдиева О.Д.

## **Аннотация**

Курс лекции предназначен для студентов, обучающихся по направлению бакалавриата В5520400 – «Металлургия», изучение которого является обязательным.

Цель этого курса – дать студентам теоретические и практические знания по курсу «Химия» и научить их использовать эти знания в развитии химии в народном хозяйстве, химической промышленности и в решении проблемы экологии.

Составители:

доц. У.М. Мардонов

преп. О.Д. Турдиева

Рецензенты

1) зав.кафедры «Х и ХТ» НГГИ доц. Умиров Ф.Э.

2) к.т.н. доцент кафедры «Х и ХТ» Нурмуродов Т.И

# Лекция № 1

## Основные понятия и законы химии. Классификация неорганических веществ

**Цель:** Дать студентам знания о основных понятиях и законах химии, а также о классификации неорганических веществ.

### П Л А Н

1. Основные классы неорганической химии.
2. Важнейшие законы, лежащие в основе химии.
3. Определение эквивалентов вещества и закон Гей-Люссака.

### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

### Основное содержание

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

*Оксиды* представляют собой соединения элементов с кислородом. Оксиды подразделяют на солеобразующие и несолеобразующие. Солеобразующие оксиды делят на основные (образуют соли с кислотами), кислотные (образуют соли с основаниями) и амфотерные (образуют соли как с кислотами, так и с основаниями). Основным оксидам отвечают основания, кислотным – кислоты, а амфотерным – гидраты, которые проявляют как кислотные, так и амфотерные свойства. Кислотные оксиды представляют собой ангидриды кислот ( $\text{SO}_2$  – серный ангидрид,  $\text{N}_2\text{O}_5$  – азотный ангидрид).

Примеры:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  - несолеобразующие оксиды;  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  - кислотные оксиды;  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  – основные оксиды и т.д.

В настоящее время общепринятой является международная номенклатура оксидов. Согласно международной номенклатуре в названии оксида указывается валентность элемента:  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  – оксиды меди [II] и [III] соответственно. Существует также русская номенклатура, согласно которой окисью называется единственно возможный оксид элемента, в остальных случаях название дается в соответствии с числом атомов кислорода. Оксиды, в которых элемент проявляет низшую валентность, называются закисями.

Примеры:  $\text{MgO}$  – окись магния;  $\text{NiO}$  – одноокись никеля;  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  – полуторокись никеля;  $\text{Cu}_2\text{O}$  – полуокись меди.

Пероксиды (перекиси) металлов являются солями перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и лишь формально относятся к оксидам. Приставка *пер* в названии соединений обычно указывает на принадлежность соединения к перекисным, но существуют исключения: соли кислот  $\text{HMnO}_4$  (перманганаты) и  $\text{HClO}_4$  (перхлораты) перекисными не являются, а приставка *пер*

в названии этих соединений указывает на максимальную насыщенность соединений кислородом.

*Гидроксиды (основания)* классифицируют по их силе (сильные – все щелочи кроме  $\text{NH}_4\text{OH}$  и слабые), а также по растворимости в воде (растворимые – щелочи и нерастворимые). Важнейшими щелочами являются  $\text{KOH}$  (едкое кали) и  $\text{NaOH}$  (едкий натр).

В состав *кислот* входит водород, способный замещаться металлом, а также кислотный остаток. Коэффициент  $x$ , отвечающий количеству атомов водорода, а, следовательно, равный валентности кислотного остатка, называют основностью кислоты. Кислоты классифицируют по их силе ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  – сильные кислоты;  $\text{HCN}$  – слабая кислота), на кислородсодержащие ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и бескислородные ( $\text{HCN}$ ,  $\text{HI}$ ); а также по основности ( $x$ ) -

$\text{HCN}$  – одноосновная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – двухосновная кислота,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – трехосновная кислота. Важнейшим свойством кислот является их способность образовывать соли с основаниями. Названия кислот образуют от того элемента, которым образована кислота, при этом названия бескислородных кислот оканчивается словом водород ( $\text{HCN}$  – циановодород или синильная кислота). Названия кислородсодержащих кислот образуют от того элемента, которым образована кислота, с добавлением слова кислота ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – мышьяковая кислота,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  – хромовая кислота). В случаях, когда один элемент образует несколько кислот различие между кислотами проявляют в окончаниях названий (на *ная* или *овая* оканчиваются названия тех кислот, в которых элемент проявляет наивысшую валентность; на *истая* или *овистая* оканчиваются названия тех кислот, в которых элемент проявляет валентность ниже максимальной).

Примеры:  $\text{HNO}_3$  – азотная кислота, а  $\text{HNO}_2$  – азотистая кислота;  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – мышьяковая кислота, а  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  – мышьяковистая кислота.

Одному и тому же оксиду могут соответствовать несколько кислот, при этом наиболее богатая водой форма имеет в названии приставку орто, а наименее богатая – мета (ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – на одну молекулу ангидрида  $\text{P}_2\text{O}_5$  приходится три молекулы воды; метафосфорная кислота  $\text{HPO}_3$  – на одну молекулу ангидрида  $\text{P}_2\text{O}_5$  приходится одна молекула воды). Следует также учитывать и то, что ряд кислот имеют исторически сложившиеся названия.

*Соли* являются продуктом замещения водорода в кислоте на металл или гидроксогрупп в основании на кислотный остаток. Нормальные (средние) соли получают при полном замещении; кислые – при неполном замещении водорода кислоты на металл; основные – при неполном замещении гидроксогрупп основания на кислотный остаток. Кислая соль может быть образована только кислотой, основность которой 2 и более, а основная – металлом, заряд которого 2 и более.

Примеры:  $\text{NaHS}$ ,  $\text{KHCO}_3$  – кислые соли (гидросульфид натрия и гидрокарбонат натрия);  $\text{MgOHCl}$ ,  $\text{CaOHCl}$  – основные соли (хлориды гидрокси магния и кальция);  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuS}$  – нормальные соли (хлорид натрия и сульфид меди).

Название кислоты	Формула	Пример соли	Название соли
Серная	$H_2SO_4$	$K_2SO_4$	сульфат К
сернистая	$H_2SO_3$	$Na_2SO_3$	сульфит Na
соляная	$HCl$	$Ca(Cl)_2$	хлорид Ca
иодоводородная	$HI$	$KI$	йодид К
сероводородная	$H_2S$	$Na_2S$	сульфид Na
азотная	$HNO_3$	$KNO_3$	нитрат К
азотистая	$HNO_2$	$NaNO_2$	нитрит Na
ортофосфорная	$H_3PO_4$	$K_3PO_4$	ортофосфат К
хлорная	$HClO_4$	$NaClO_4$	перхлорат Na
хлорноватая	$HClO_3$	$NaClO_3$	хлорат Na
хлористая	$HClO_2$	$NaClO_2$	хлорит Na
хлорноватистая	$HClO$	$NaClO$	гипохлорит Na
кремниевая	$H_2SiO_3$	$CaSiO_3$	силикат Ca

Продолжение табл.

Название кислоты	Формула	Пример соли	Название соли
алюминиевая	$H_3AlO_3$	$K_3AlO_3$	алюминат К
ортоборная	$H_3BO_3$	$K_3BO_3$	ортоборат К
мышьяковая	$H_3AsO_4$	$K_3AsO_4$	арсенат К
мышьяковистая	$H_3AsO_3$	$K_3AsO_3$	арсенит К
двухфосфорная	$H_4P_2O_7$	$K_4P_2O_7$	дифосфат К
угольная	$H_2CO_3$	$K_2CO_3$	карбонат К
фосфористая	$H_3PO_3$	$K_3PO_3$	фосфит К
фтороводород	$HF$	$KF$	фторид К
хромовая	$H_2CrO_4$	$K_2CrO_4$	хромат К
синильная	$HCN$	$KCN$	цианид К

### Основные законы общей химии. Стехиометрия. Химический эквивалент

*Закон постоянства состава. Соотношение масс элементов, формирующих данное соединение, постоянно и не зависит от способа получения этого соединения.*

*Закон кратных отношений. Установлен Дальтоном в 1803г. В случае, когда два элемента образуют между собой несколько химических соединений, тогда имеет место отношение массы одного из элементов, приходящееся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, как небольших целых чисел.* Таким образом, элементы способны входить в состав соединений только в определенных пропорциях. Открытие этого закона явилось подтверждением атомной теории строения вещества. Только теперь идеи М.В. Ломоносова о строении вещества получили опытное подтверждение, и разработка атомно-молекулярного учения получила своё дальнейшее развитие.

Законы постоянства состава и кратных отношений не носят всеобщего характера, в отличии, например, от закона сохранения массы, основательность которого доказывается открытиями, сделанными после его установления. Дело в том, что после открытия изотопов получил подтверждение факт о постоянстве соотношения между массами элементов, образующих данное вещество, но только при условии постоянства изотопного состава этих элементов. Так, например, тяжелая вода содержит порядка 20% по массе водорода, тогда как обычная – только около 11%. Закон кратных отношений неприменим и в случае соединений переменного состава, открытых академиком Н.С. Курнаковым в начале XX века (пример: оксиды титана переменного состава  $TiO_{1,46-1,56}$  и  $TiO_{1,9-2,0}$ ), а

также в случае, когда молекула вещества состоит из большого числа атомов (например, углеводороды состава  $C_{20}H_{42}$  и  $C_{21}H_{44}$ ).

3. *Закон объёмных отношений.* Этот закон в качестве обобщения вывел французский ученый Гей-Люссак (второе название закона – «химический»). *Объёмы газов, участвующих в акте химического взаимодействия, относятся друг к другу и к объёмам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.* Так, например, при взаимодействии 2 объёмов водорода и 1 объёма кислорода, образуются 2 объёма водяного пара.

4. *Закон Авогадро.* Установлен итальянским физиком Авогадро в 1811 г. *Одинаковые объёмы любых газов, отобранные при одной температуре и одинаковом давлении, содержат одно и то же число молекул.* Таким образом, можно сформулировать понятие количества вещества: 1 моль вещества содержит число частиц, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$  (называемое постоянной Авогадро) или содержит столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12г изотопа углерода  $^{12}C$ . Следствием этого закона является то, что 1 моль любого газа занимает при нормальных условиях ( $P_0 = 101,3 \text{ кПа}$  и  $T_0 = 298 \text{ К}$ ) объём, равный 22,4л.

Под относительной атомной массой элемента понимают массу его атома, выраженную в атомных единицах массы (а.е.м.). В качестве относительной молекулярной массы элемента понимают массу его молекулы, выраженную в атомных единицах массы. Масса 1 моль данного вещества называется его мольной массой (выражается в г/моль). Относительной плотностью первого газа по отношению ко второму называется отношение массы первого газа к массе того же объёма второго газа, взятого при одной температуре и одинаковом давлении.

Под *эквивалентом элемента* понимают такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой.

Эквивалент водорода  $\mathcal{E}_H$  всегда равен 1, а эквивалент кислорода  $\mathcal{E}_O = 8$ .

Эквивалент элемента равен:  $\mathcal{E}_M = \frac{M}{CO}$ , где:  $M$  – мольная масса элемента;  $CO$  – степень окисления элемента (валентность) в соединении.

Эквивалент кислоты равен:  $\mathcal{E}_M = \frac{M}{x}$ , где:  $M$  – мольная масса кислоты;  $x$  – основность кислоты.

Эквивалент основания равен:  $\mathcal{E}_M = \frac{M}{y}$ , где:  $M$  – мольная масса основания;  $y$  – кислотность основания.

Эквивалент соли равен:  $\mathcal{E}_M = \frac{M}{z \cdot x}$ , где:  $M$  – мольная масса соли;  $z$  – валентность катиона;  $x$  – количество атомов катиона в соединении.

Примеры: эквивалент кислорода равен:  $\mathcal{E}_O = \frac{16}{2} = 8$  г-экв; эквивалент угольной кислоты

$H_2CO_3$  равен:  $\mathcal{E}_{H_2CO_3} = \frac{62}{2} = 31$  г-экв; эквивалент едкого натра  $NaOH$  равен:  $\mathcal{E}_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40$  г-

экв; эквивалент хлорида кальция  $CaCl_2$  равен:  $\mathcal{E}_{CaCl_2} = \frac{111}{2 \cdot 1} = 55,5$  г-экв.

*Закон эквивалентов.* *Отношение масс (или объёмов) взаимодействующих друг с другом веществ прямо пропорционально их эквивалентным массам (объёмам).* Математически это можно записать следующим образом:

$\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} = \frac{m_1}{m_2}$ , где  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$  – эквиваленты (эквивалентные массы) элементов;  $m_1, m_2$  – реальные

массы (не мольные массы) веществ, например в граммах.

Приближенное значение мольной массы атомов элемента позволяет определить *правило Дюлонга и Пти:* *Атомная теплоёмкость большинства простых веществ в твёрдом состоянии лежит в пределах 22-29 Дж/(моль\*К) [в среднем около 26*

$DJ/(моль \cdot K)$ . Отсюда следует, что разделив 26 на удельную теплоёмкость простого вещества, легко определить приближённое значение молярной массы атомов соответствующего элемента.

Понятие валентности возникло в химии в середине 19 века. Д.И. Менделеев установил связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе. *Валентность элемента – это способность его атомов соединяться с другими атомами в определённых соотношениях.* Способность атомов данного элемента соединяться друг с другом или с атомами других элементов может выражаться и другими способами – ковалентностью (число химических связей, образуемых атомом данного соединения) или координационным числом (число атомов, непосредственно окружающих данный атом).

Контрольные вопросы

1. Назовите основные классы неорганических веществ.
2. Что изучает химия и какие основные законы вы знаете
3. Закон эквивалентов, как определяются эквиваленты простых и сложных веществ.

## Лекция №2: Строение атома

Цель: Изучение строения атома и построение электронной структуры атома элементов.

### ПЛАН

1. История открытия радиоактивности элементов.
2. Постулаты Бора.
3. Атом и его строение.

### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

### Основное содержание

Большую роль в установлении сложной природы атома и расшифровке его структуры сыграло открытие и изучение радиоактивности (явление испускания некоторыми элементами излучения, способного проникать через вещества, ионизировать воздух, вызывать засвечивание фотографических пластинок). Впервые в 1896г. радиоактивность обнаружена А. Беккерелем у соединений урана. Мария и Пьер Склодовские-Кюри обнаружили радиоактивность и у соединений тория, а в 1898 г. они открыли в составе урановых руд присутствие двух новых радиоактивных элементов – полония и радия. Опыты супругов Кюри показали, что атомы радия в процессе радиоактивного излучения распадаются, превращаясь в атомы других элементов, в частности, в атомы гелия. Впоследствии было установлено, что другим продуктом распада радия является инертный газ радон.

В 1903 г. Дж. Томсон предложил модель строения атома, согласно которой атом состоит из положительного ядра и электронов. Развивая эти представления, Э. Резерфорд в 1911г. предложил ядерную модель строения атома. Существенным шагом в развитии представлений о строении атома стала предложенная в 1913г. Н. Бором теория, объединившая, по сути, ядерную модель атома с квантовой теорией света. Основные положения своей теории *Бор сформулировал в виде следующих постулатов*: 1) *электрон может вращаться вокруг ядра только по некоторым определенным круговым орбитам (стационарным орбитам); 2) Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии; 3) Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.*

В 1900г. М. Планк предположил, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно. При этом, он определил энергию каждой такой порции как  $E=h*\nu$  (уравнение Планка), где  $\nu$  – частота излучения;  $h=6,626*10^{-34}$  Дж\*с – постоянная Планка. Т.о. согласно *определению Планка квант – это минимальная порция электромагнитного излучения с определенной частотой.* В 1905г. А. Эйнштейн при изучении явления фотоэлектрического эффекта пришел к выводу, что электромагнитная энергия существует только в форме квантов, а излучение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» - *фотонов*, энергия которых определяется уравнением Планка. Фотон не является ни частицей, ни волной – ему свойственна корпускулярно-волновая двойственность.

## 2. Атом и его строение

Атом любого элемента состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, в целом же атом – система электронейтральная. Атомное ядро состоит из нуклонов: протонов (заряд +1, массовое число 1) и нейтронов (заряд 0, массовое число 1). Заряд ядра, равный порядковому номеру элемента в таблице Д.И. Менделеева, совпадает с числом протонов: массовое число ядра равно суммарному количеству протонов и нейтронов. У одного элемента возможно существование атомов с различным массовым числом ядер – изотопов, т.е. атомов с различным числом нейтронов и одинаковым числом протонов.

Согласно современным представлениям, электрон обладает одновременно свойствами волны и частицы, поэтому для описания его поведения нельзя пользоваться привычными характеристиками, такими как скорость и траектория движения. Вместо этого используют полную энергию электрона (сумма потенциальной и кинетической энергии) и вероятность обнаружения электрона в заданной области пространства.

Состояние электрона в атоме характеризуется волновой функцией, являющейся решением волнового уравнения Шредингера. Из математического анализа уравнения вытекает дискретность значений энергии электрона, момента количества орбитального движения и проекции этого момента на выделенное в пространстве направление. Дискретность выражается квантовыми числами: главным –  $n$ , орбитальным –  $l$ , магнитным –  $m_l$ . Четвёртое квантовое число –  $m_s$ , называют спиновым. Волновая функция при определённых значениях трёх квантовых чисел ( $n, l, m_l$ ) описывает состояние электрона, характеризующееся так называемой атомной орбиталью (АО).

Каждой АО соответствует область пространства определённого размера, формы и ориентации, равноценная понятию электронного облака. Электронное облако не имеет чётких границ, в связи с этим введено понятие граничная поверхность, т.е. поверхность с равной электронной плотностью, ограничивающая объём, который включает 90% заряда и массы электрона. Форма и размер граничной поверхности считается формой и размером электронного облака.

Главное квантовое число –  $n$  определяет энергию АО и номер энергетического уровня, на котором находится электрон (т.е. допустимые уровни энергии электрона) и может принимать значения от единицы до бесконечности.

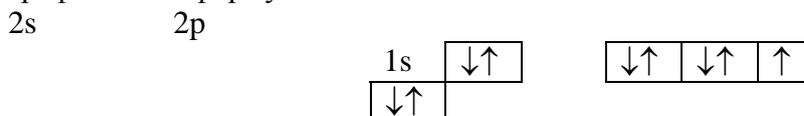
Орбитальное квантовое число –  $l$  определяет форму АО и энергетический подуровень (т.е. квантование вытянутости эллиптической орбиты) и может принимать значения от нуля до  $n-1$ .

Магнитное квантовое число –  $m_l$  определяет пространственную ориентацию данной АО и отчасти её форму (т.е. ориентацию электронных облаков в пространстве) и может принимать значения от  $-l \dots 0 \dots +l$ .

Спиновое квантовое число –  $m_s$  характеризует собственный момент импульса и связанный с ним магнитный момент (т.е. вращение электрона вокруг оси), и может принимать значения  $\pm 1/2$ .

Число АО в пределах энергетического подуровня определяется числовым значением магнитного квантового числа ( $2l+1$ ). Число АО в пределах всего энергетического уровня равно сумме АО всех его подуровней.

Строение атома фтора выражается электронной формулой  $1s^2 2s^2 2p^5$  и электронно-графической формулой:



При заполнении АО действует принцип Паули (или запрет Паули), согласно которому в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковы. Основным следствием этого принципа является то, что на одной АО не может находиться более двух электронов. Состояние электронов в атоме должно

отличаться значением хотя бы одного квантового числа. При переходах электронов с одной орбиты на другую атом поглощает или излучает энергию.

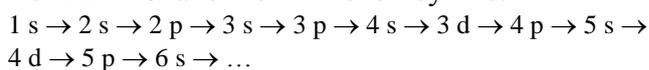
Принцип Паули определяет ёмкость (максимальное число электронов) энергетических уровней и подуровней, которая соответственно равна  $2n^2$  и  $2(2\ell + 1)$  т.е. удвоенному числу АО.

Заполнение энергетических подуровней подчиняется *правилу Хунда*, согласно которому устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально. Например, четыре валентных р – электрона атома кислорода размещаются в квантовых ячейках следующим образом:

2p

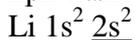


Закономерная последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней в атомах с увеличением порядкового номера элемента выражается *правилами Клечковского*, которые называют правилом суммы  $n + \ell$ . Согласно *I-му правилу Клечковского*, при росте заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к орбиталям с большим значением этой суммы. При одинаковом значении этой суммы порядок заполнения электронами энергетических подуровней определяется *II-ым правилом Клечковского*: при одинаковых значениях суммы главного и орбитального квантовых чисел заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа. Т.о. первым заполняется подуровень с меньшим значением n в этой сумме:

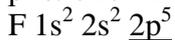


Правила Клечковского позволяют заранее предвидеть появление в периодической системе Д.И. Менделеева рядов из d -, а затем из f - элементов, которые находятся между s – и p – элементами больших периодов.

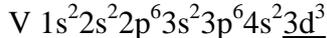
Принадлежность элемента к электронному семейству определяется характером заполнения энергетических подуровней: s- элементы – заполнение внешнего s - подуровня при наличии на предвнешнем уровне двух или восьми электронов, например:



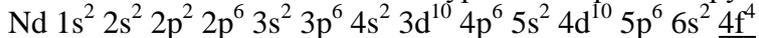
p- элементы – заполнение внешнего p- подуровня, например:



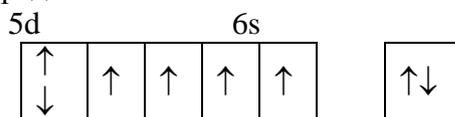
d- элементы – заполнение предвнешнего d- подуровня, например:



f- элементы – заполнение f- подуровня второго снаружи уровня, например:



Если на валентных энергетических уровнях имеются вакантные АО, то при возбуждении атома (получении ими порции энергии) становится возможным «разъединение» валентных электронов, то есть их переходы с тех подуровней, где все АО заняты полностью ( ↓↑ ) или частично ( ↓ ) на другие валентные подуровни того же уровня, имеющие незаполненные АО. При этом с тех АО, которые в основном (соответствующем минимальной энергии атома) состоянии были заняты полностью, «уходит» по одному электрону последовательно, т.е. возможно несколько возбуждённых состояний. Возбуждение меняет валентное состояние атома (число его неспаренных электронов). Например, валентными электронами атома осмия в основном состоянии являются следующее:  $5d^6 6s^2$ . Их распределение по квантовым ячейкам:



(атом осмия находится в 4–валентном состоянии).

При этом как на пятом, так и на шестом уровнях имеются вакантные АО. Получение атомом осмия двух последовательных порций энергии приводит к следующим возбуждённым состояниям - атом осмия находится: 1) в шести валентном состоянии; 2) в 8 – валентном состоянии.

**Контрольные вопросы.**

1. Сформулируйте постулаты Бора.
2. Каково строение атома.
3. В каком порядке заполняются атомные орбитали элементов.

## Лекция №3

### **Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Химическая связь. Основные типы химической связи.**

**Цель:** Изучение основ периодической системы элементов, Основных типов химических связей.

#### **ПЛАН**

1. История открытия периодической системы и периодического закона элементов.
2. Ионная и ковалентная связь.
3. Металлическая связь.

#### **Литература**

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### **Основное содержание**

В настоящее время *периодический закон* формулируется следующим образом: *«свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений элементов находящихся в периодической зависимости от зарядов ядра атомов элементов»*.

Периодичность в изменении свойств химических элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, является результатом периодического повторения структуры внешнего электронного слоя, что связано с последовательным заполнением атомных орбиталей в соответствии с принципом наименьшей энергии. Каждый элемент в одно и то же время обладает как набором сугубо индивидуальных свойств, связанных с особенностью строения его атомов, так и совокупностью свойств, сходных со свойствами его электронных аналогов.

Химический элемент – это вид атомов, характеризующихся определённым зарядом ядра равным порядковому номеру в периодической системе. Он может существовать как в форме изолированных атомов или ионов, так и в форме атомов и ионов в составе соединений с другими атомами.

Химические соединения состоят из атомов или ионов, находящихся в связанном состоянии, и характеризуются определённым составом и строением. Они могут существовать в различных формах и состояниях, в виде как кристаллов, так и изолированных молекул.

Периодическая система Д.И. Менделеева – это наглядное графическое изображение периодического закона. Наиболее распространена её так называемая короткопериодная форма.

В структуре таблицы (системы) выделяют периоды, группы и подгруппы.

Периодом называют горизонтальную совокупность элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра. Каждый период начинается s- элементом с конфигурацией внешнего электронного уровня  $ns^1$  и завершающийся р- элементом с конфигурацией внешнего электронного уровня  $ns^2np^6$  (кроме первого периода, который заканчивается гелием –  $1s^2$ ). Номер периода определяется значением главного квантового числа внешнего электронного уровня. Первые три периода называют малыми и состоят

они только из s- и p- элементов. Четыре остальных периода называют большими. В составе четвертого и пятого периодов появляются d- элементы, а в шестой и седьмой периоды входят f- элементы. В связи с закономерным изменением электронного строения атомов в пределах малых периодов свойства элементов изменяются резко, в больших периодах – медленно.

Группой называют совокупность элементов, расположенных в таблице вертикально в порядке возрастания заряда ядра. В периодической системе находится 8 групп т.к. на внешнем электронном уровне не может быть больше восьми валентных электронов. Каждая группа состоит из главной и побочной подгрупп. В состав главных подгрупп входят только s- или p- элементы, а побочных – d- и f- элементы (f- элементы вынесены в отдельные строки внизу таблицы). Атомы элементов одной подгруппы являются полными электронными аналогами, т.е. распределение валентных электронов по уровням полностью совпадает (за некоторыми исключениями, например Nb –  $5s^1 4d^4$  вместо  $5s^2 4d^3$ ). Атомы элементов группы в целом не являются полными электронными аналогами. Рассмотрим характер изменения некоторых свойств элементов с изменением заряда ядра их атомов.

Радиусы атомов элементов и ионов – условные величины. Их обычно вычисляют из межатомных (межядерных) расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также и от характера химической связи между ними и от агрегатного состояния вещества.

Атомные радиусы в периоде с увеличением зарядов ядра в основном уменьшаются (что не исключает локальных максимумов) в связи с увеличением сил кулоновского притяжения. Радиусы одинаково заряженных ионов изменяются по такому же закону. В подгруппе с увеличением заряда ядра атомные и ионные радиусы, как правило, увеличиваются, что связано с увеличением числа электронных уровней.

Энергия ионизации (I) (потенциал ионизации) в периоде возрастает с ростом заряда ядра (хотя и не монотонно т.к. зависит от энергетического состояния электрона), в главных и третьей побочной подгруппах – убывает сверху вниз в связи с появлением нового энергетического уровня. В остальных побочных подгруппах энергия ионизации возрастает с ростом заряда ядра.

Сродством к электрону (E) – называют энергию, которая выделяется при присоединении дополнительного электрона к атому, иону или молекуле. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов. Сродство к электрону зависит не только от заряда атома, но и степени заполнения атомных орбиталей валентных уровней.

Электроотрицательность (ЭО) представляет собой обобщенную характеристику элемента, связанную не с электронами на отдельных орбиталях, а с внешними электронами вообще, определяемую как сумма энергии ионизации и сродства к электрону. Под электроотрицательностью понимают относительную характеристику способности атома, притягивать электронную пару. Относительная электроотрицательность в периоде возрастает и уменьшается в подгруппе с ростом заряда ядра. Относительную ЭО по Полингу определяют как отношение ЭО элемента к ЭО атома лития.

Окислительная способность элемента меняется так же как и электроотрицательность, а восстановительная – наоборот.

Плотность простых веществ в периоде обычно проходит через максимум, лежащий примерно по середине периода и закономерно возрастает в подгруппе с ростом заряда ядра.

Основные свойства высших оксидов и гидроксидов элементов в периоде закономерно ослабевают, что связано с увеличением силы притяжения гидроксид-ионов к центральному атому с ростом заряда его ядра и уменьшением атомного радиуса, а в подгруппе, в основном, усиливаются, потому что атомный радиус элементов возрастает.

Кислотные свойства этих соединений изменяются в обратном направлении. Неметаллические свойства в периоде, как правило усиливаются слева направо, а в подгруппе – ослабевают сверху вниз, металлические – наоборот. Граница между металлами и неметаллами в таблице проходит по диагонали В-Ат таким образом, что все

неметаллы находятся в верхней правой части таблицы (исключение составляют d-элементы).

Химическая связь – это вид межатомных взаимодействий в молекулах, ионах, кристаллах, характеризуемый определенной энергией. При всем многообразии химических связей их природа едина и носит электростатический характер.

Механизм образования химической связи может быть смоделирован различными способами. Простейшим является метод валентных связей (ВС), предложенный Льюисом. Метод валентных связей рассматривает химическую связь как результат притяжения ядер двух атомов к одной или нескольким общим для них электронным парам. Такая двух электронная и двух центровая связь, локализованная между двумя атомами, называется ковалентной.

Принципиально возможны два механизма образования ковалентной связи:

1. спаривание электронов двух атомов при условии противоположной ориентации их спинов;
2. донорно-акцепторное взаимодействие, при котором общей становится готовая электронная пара одного из атомов (донора) при наличии энергетически выгодной свободной орбитали другого атома (акцептора).

Причиной образования любого типа химической связи является понижение энергии системы, которая сопровождает этот процесс. Разность энергии начального и конечного состояния системы называется энергией связи ( $E_{св}$ ) и определяется количеством теплоты, выделяющейся при её образовании. Энергия ковалентных химических связей оценивается значениями порядка 125-1050 кДж/моль.

Расстояние между ядрами двух связанных атомов называется длиной связи. Длина и энергия связи зависят от её кратности, которая определяется числом электронных пар, связывающих два взаимодействующих атома. Чем кратность связи выше, тем больше энергия связи и меньше длина.

Ковалентную связь характеризуют насыщенность, направленность и полярность.

Насыщенность ковалентной связи обусловлена ограниченными валентными возможностями атомов, т.е. их способностью к образованию строго определённого числа связей, которое обычно лежит в пределах: от 1 до 6. Общее число валентных орбиталей в атоме определяет максимально возможную ковалентность элемента. Число уже использованных для этого орбиталей определяет ковалентность элемента в данном соединении.

Если атом образует все связи только за счёт спаривания электронов, то обычно говорят просто о его валентности, которая определяется числом неспаренных электронов в основном или возбуждённом состояниях.

Если атом образует связи по обменному и донорно-акцепторному механизмам, то говорят о ковалентности.

В таком случае валентность бора в молекуле  $BF_3$  равна трём, а в комплексном ионе  $BF_4^-$  – ковалентность равна четырем.

Направленность ковалентной связи является результатом стремления атомов к образованию наиболее прочной связи за счёт возможно большей электронной плотности между ядрами взаимодействующих атомов. Это достигается при такой пространственной направленности перекрывания электронных облаков, которая совпадает с их собственной. Исключение составляют s- электронные орбитали, поскольку они имеют сферическую форму. Перекрывание орбиталей может осуществляться различным образом:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ - способами. При образовании  $\sigma$ - связи возникает одна область перекрывания орбиталей, осе симметричная относительно линии, соединяющей ядра – межядерной оси.

После образования между двумя атомами  $\sigma$ - связи для остальных электронных орбиталей той же формы и с тем же главным квантовым числом остаётся только возможность бокового перекрывания по разные стороны от линии связи, перпендикулярно которой в

этом случае проходит узловая плоскость. В результате образуются  $\pi$ - или  $\delta$ - связи. В первом случае возникают две, во втором – четыре области перекрывания.

Число  $\sigma$ - связей, которые образует центральный атом в сложных молекулах или ионах, определяет для него значение координационного числа.

Связи, образованные атомом за счёт орбиталей с различным значением орбитального квантового числа, должны быть энергетически неравноценными, что, однако, не подтверждается экспериментом. В подобных случаях пользуются представлением о гибридизации орбиталей, согласно которым при образовании связи орбитали разной симметрии смешиваются и превращаются в гибридные орбитали одинаковой формы и усредненной энергии, что обеспечивает равноценность образуемых ими связей. В гибридизации могут участвовать не только одноэлектронные, но так же двухэлектронные атомные орбитали. В этом случае, на гибридных орбиталях остаётся такое же число неподделенных электронных пар, которое было на исходных атомных орбиталях.

Геометрическая конфигурация молекул полностью определяется типом гибридизации орбиталей центрального атома только при условии, что все гибридные атомные орбитали участвуют в образовании связей. Если же хотя бы на одной из них остаётся неподделенная электронная пара, то конфигурация, определяемая типом гибридизации не реализуется.

*Приблизительное значение валентных углов в различных молекулах составляет  $90^\circ$ . Значение валентного угла в молекуле воды, например, равно  $104,5^\circ$ .*

Метод валентных связей позволяет объяснить полярность ковалентной связи. Если электроотрицательность атомов, образующих молекулу, одинакова или очень близка, то общая электронная пара располагается симметрично по отношению к обоим ядрам. Такая ковалентная связь называется неполярной (гомоядерные молекулы). Например, в молекуле  $H_2$  связь ковалентная неполярная.

Если электроотрицательность атомов различная, то электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного атома. В этом случае центры (+) и (-) зарядов не совпадают, и возникает система (электрический диполь) из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов ( $\delta^+$  и  $\delta^-$ ), расстояние между которыми ( $l$ ) называют длиной диполя. Подобные ковалентные связи называют полярными. Степень полярности такой связи оценивается значением электрического момента диполя-  $\mu$ , равного произведению эффективного заряда на длину диполя

$$\mu = q \cdot l.$$

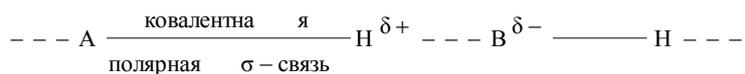
Наконец, если разница электроотрицательностей ( $\Delta\chi$ ) превышает 1,9, то образуется ионная связь – предельный случай ковалентной полярной связи. Её можно рассматривать как электростатическое притяжение, возникающее между разноименно заряженными ионами.

Ионная связь, в отличие от ковалентной, является ненаправленной, ненасыщенной, а координационные числа в ионных соединениях определяются соотношением радиусов взаимодействующих ионов. Например, в молекуле NaCl связь относится к ионной.

Вторым способом объяснения ковалентной химической связи является метод молекулярных орбиталей. В этом случае химическая связь рассматривается как результат распределения электронов в молекуле по соответствующим молекулярным орбиталям, которые находят в наиболее простом приближении методом линейной комбинации атомных орбиталей. Из  $n$ -го числа атомных орбиталей образуется  $n$ -ое число молекулярных орбиталей.

Перекрывание двух атомных орбиталей приводит к образованию двух молекулярных орбиталей, одна из которых имеет более низкую, а другая более высокую энергию, чем первоначальные атомные орбитали. Соответственно эти молекулярные орбитали называют связывающей и разрыхляющей. Заполнение молекулярных орбиталей происходит так же как и атомных, т.е. в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

Водородной называют связь образуемую атомом водорода, который ковалентно связан с атомом сильно электроотрицательного элемента А и другим подобным атомом В:



Чем выше электроотрицательность атомов А и В, тем больше эффективные заряды  $\delta+$  на атоме Н и  $\delta-$  на атоме В, а следовательно, тем сильнее между ними электростатическое взаимодействие и прочнее водородная связь.

Силы взаимодействия между молекулами, которые называют ван-дер-ваальсовыми или межмолекулярными, обусловлены тремя видами взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное. С ростом относительных молярных масс силы межмолекулярного взаимодействия возрастают и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения веществ.

Под *I-ым потенциалом ионизации* понимают энергию отрыва от атома первого электрона, под *II-ым потенциалом ионизации* понимают энергию отрыва от атома второго электрона и т.д. *Величина потенциала ионизации является мерой такого свойства элемента, как эффекта экранирования заряда ядра.* Последовательные потенциалы ионизации атома возрастают.

#### Контрольные вопросы

1. Как в настоящее время формулируется периодический закон .
2. Расскажите о структуре системы элементов( периоды , группы , подгруппы).
3. Как изменяются свойства у элементов слево направо и сверху вниз.
4. Приведите примеры элементов с ковалентной и ионной связью.

## Лекция №4

### Основы термодинамики. I,II и III начало термодинамики. Основы термодинамических расчетов

**Цель:** Научить студентов основам термохимии, а также рассчитывать тепловые эффекты реакции.

#### ПЛАН

1. Законы термодинамики.
2. Закон Гесса. Тепловые эффекты химической реакции.
3. Закон Кирхгофа.

#### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### Основное содержание

Термодинамика - наука, изучающая закономерности процессов, сопровождающихся взаимным превращением различных видов энергии (например, взаимные превращения тепла и работы). Объектом исследования в термодинамике являются только макроскопические системы. Термодинамический метод широко используется при исследовании самых разнообразных систем, в том числе геологических, металлургических, обогащительных и других. Этот метод позволяет определить количественные соотношения при превращении различных видов энергии, установить возможность протекания данного процесса и его глубину, т.е. равновесное состояние, до которого он может протекать в данных условиях.

#### I закон термодинамики

Термодинамику формируют три основных закона (или Начала). *Первый закон термодинамики* формулируется следующим образом: «Невозможно создать вечный двигатель первого рода (*perpetuum mobile*), т.е. такой, который производил бы работу без каких-либо затрат энергии». В раскрытии этого закона важную роль сыграли работы Гесса, Майера, Джоуля, Гельмгольца и др. Из этого закона следует принцип эквивалентности между теплотой и работой. Математическая запись данного закона выражается следующими уравнениями:

$$Q = \Delta U + W$$

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Теплота, полученная системой ( $\delta Q$ ;  $Q$ ), расходуется на работу ( $\delta W$ ;  $W$ ), совершаемую системой и увеличение ее внутренней энергии ( $dU$ ;  $\Delta U$ ). Из этих трех энергетических величин только внутренняя энергия является функцией состояния системы и поэтому однозначно определяется параметрами системы (т.е. она является полным дифференциалом).

Теплота и работа представляют собой формы передачи энергии и поэтому являются функциями процессов. Они не являются полными дифференциалами.

*Работа* делится на совершаемую против внешних сил, т.е. работу расширения

$$\delta W_{\text{рас}} = PdV; W_{\text{рас}} = \int PdV; W = -\int VdP$$

и работу, не связанную с изменением объема, условно называемую "полезной"  $\delta W'$ ,

$$W' = \sum \delta W'$$

Последняя может совершаться только при изменении состава системы.

*Теплота* зависит от теплоемкости системы ( $c$ ) и температуры

$$Q = \sum \delta Q = \int nC(T)dT$$

Следует учитывать, что сама *теплоемкость* тоже зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнением (для случая, когда  $T > T_0 = 298\text{K}$ ):

$$c(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$$

Где:  $a, b, c, c'$  - коэффициенты, зависящие от природы и агрегатного состояния вещества, определены экспериментально и приведены в справочниках физико-химических величин. При использовании различных справочников результаты расчетов могут несколько отличаться.

В случае приближенных расчетов обычно достаточно использование выражения:

$$c(T) = a + bT$$

Для газообразных веществ различают теплоемкости при постоянном объеме ( $c_v$ ) и постоянном давлении ( $c_p$ ). Связь между этими величинами определяет *уравнение Майера*:

$$c_p - c_v = R \text{ Если } c_p, c_v \text{ - мольные, то } R = \text{const} = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_p - c_v = R \text{ Если } c_p, c_v \text{ - массовые, то } R = R_{\text{уд}} \neq \text{const} \end{array} \right.$$

Например, для воздуха значение этой величины при н.у. равно  $\sim 280 \text{ Дж/кг} \cdot \text{K}$

Для идеальных газов теплоемкости постоянны и без учета энергии колебательного движения молекул (что справедливо при сравнительно невысоких температурах) равны:

для одноатомных молекул  $c_v = R \cdot 3/2$ ;

для двухатомных и линейных многоатомных молекул

$$c_v = R \cdot 5/2;$$

для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул

$$c_v = 3 \cdot R.$$

Используя соотношение между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме, выражают следующую величину показателя адиабаты:

$$\gamma = c_p / c_v$$

значение которого для идеального газа зависит только от числа атомов в молекуле газа.

Для теплоемкостей можно использовать и такие выражения как:

$$c_p = \gamma R / (\gamma - 1)$$

$$c_v = R / (\gamma - 1)$$

для одноатомных газов  $\gamma = 5/3 = 1,67$

для двухатомных газов  $\gamma = 7/5 = 1,40$

для трехатомных газов  $\gamma = 9/7 = 1,30$

Для жидких и твердых веществ теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  близки по величине:

$$c_p \cong c_v$$

Для систем, не совершающих полезной работы ( $W' = 0$ ), первый закон термодинамики принимает вид:

$$\delta Q = dU + PdV$$

при  $V = \text{const}$   $\delta Q_v = dU$ ,  $Q_v = \Delta U$

при  $V = \text{const}$   $\delta Q_p = dU + PdV = d(U + PV)$

Величина  $H = U + PV$  называется *энтальпией* (или *теплосодержанием системы*).

Энтальпия, подобно внутренней энергии, является функцией состояния системы и определяется ее параметрами:

$$\delta Q_p = dH, Q_p = \Delta H.$$

## Закон Гесса. Тепловые эффекты химических реакций

*Тепловым эффектом* называется количество выделенной или поглощенной теплоты при следующих условиях: система совершает только работу расширения, объем или давление остаются постоянными, температуры исходных и конечных веществ одинаковы, реакция протекает практически до конца.

Для расчета тепловых эффектов различных процессов, (в том числе и состоящих из нескольких этапов) в термодинамике применяют *закона Гесса* (установлен экспериментально Г.И. Гессом), который формулируется следующим образом: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса, а определяется лишь состоянием исходных и конечных веществ, в ней участвующих». Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм произведений энтальпий образования конечных и исходных веществ на стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum n_{\text{кон}}(\Delta_f H^0_{298})_{\text{кон}} - \sum n_{\text{нач}}(\Delta_f H^0_{298})_{\text{нач}}$$

Для различных веществ при нормальных условиях ( $P_0=101,3$  кПа;  $T_0=298$ К) энтальпии образования обозначаются как  $\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль и приводятся справочниках физико-химических величин.

Для реальных систем закон Гесса используют при вычислении общего количества теплоты, необходимого для нагревания (или выделяющегося при охлаждении) любой системы от  $T_1$  до  $T_2$  при  $P=\text{const}$ , где  $T_1 \geq T_0$ :

$$Q_p = n \int c_p(T) dT$$

$$Q_p = \Delta H = n[a(T-T_0) + b/2(T^2-T_0^2) + c/3(T^3-T_0^3) + c/(1/T_0 - 1/T) + d/4(T^4-T_0^4)].$$

**Закон Кирхгофа.** Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Тепловой эффект процесса зависит от температуры. Эта зависимость определяется *законом Кирхгофа*, который формулируется следующим образом: «Частная производная от теплового эффекта по температуре равна разности теплоемкости системы в конечном и исходном состояниях». Для процессов, протекающих при постоянном давлении, этот закон выражается уравнением:

$$dQ_p/dT = d(\Delta_r H)/dT = \sum (nC_p)_{\text{кон}} - \sum (nC_p)_{\text{исх}} = \Delta_r C_p$$

Закон Кирхгофа справедлив для любых процессов при условии, что  $W'=0$ , т.е.  $W=W_{\text{расш}}$ .

Для приближенных расчетов:  $Q_p = \Delta_r H^0_{298} + \Delta_r a(T-298) - (T^2-298^2)\Delta_r b/2$ . Где:  $\Delta_r a = \sum (na)_{\text{кон}} - \sum (na)_{\text{исх}}$ ;  $\Delta_r b = \sum (nb)_{\text{кон}} - \sum (nb)_{\text{исх}}$ .

## II закон термодинамики. Теорема Карно-Клаузиуса

Задачей второго закона термодинамики является определение условий, в которых возможно протекание самопроизвольных процессов, и условий, при которых наступает равновесие.

Коэффициент полезного действия (кпд) тепловой машины, работающей по квазистатическому циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела, а определяется только интервалом температур, в котором совершается работа. Справедливость этой посылки в термодинамике доказывает *теорема Карно-Клаузиуса*, являющаяся одной из формулировок *II закона термодинамики*:

$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ , где:  $Q_1$  – теплота, сообщенная рабочему телу при температуре  $T_1$  от источника тепла;  $Q_2$  – теплота, отданная телом при температуре  $T_2$  холодильнику.

Основной формулировкой второго закона является формулировка Больцмана: «Все процессы в природе переводят систему из состояния менее вероятного в более вероятное». В 1865 г. Клаузиус ввел новую функцию состояния  $S$  – *энтропию*, являющуюся мерой хаоса, неупорядоченности системы, которая принята в качестве меры вероятности:

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{математическая запись второго начала}).$$

Второе начало имеет статистическую интерпретацию:  $S = k \cdot \ln(w)$  (формула Больцмана), где:  $k = \frac{R}{N_a} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$  – константа Больцмана,  $w$  – термодинамическая вероятность (или статистический вес) макросостояния.

Величина, равная  $\delta Q/T$ , называется приведенным теплом и является рассеянной теплотой, следовательно и энтропия характеризует рассеянность теплоты; размерность ее соответствует [Дж/моль·К]. В изолированной системе ( $Q=0$ ) приращение энтропии при равновесии равно приведенному теплу, а в самопроизвольных процессах больше приведенной теплоты. Энтропия является функцией состояния системы и однозначно определяется ее параметрами.

### III закон термодинамики. Теорема Нернста. Постулат Планка

Важное значение в раскрытии этого закона принадлежит работам Нернста и Ричардса. В частности, Нернст в 1906г. в своей классической работе «О вычислении химического равновесия из термических данных» высказал гипотезу, суть которой эквивалентна следующему утверждению:

при  $T \rightarrow 0$   $S=0$  и  $\delta S=0$ . Важнейшим следствием этой гипотезы является то, что энтропия правильно сформированного (бездефектного) идеального кристалла при 0К равна 0. Этот постулат впервые сформулировал Планк в 1912г. По сути, это и есть формулировка третьего начала (закона) термодинамики:  $\lim_{T \rightarrow 0} S=0$ ;  $S_T = \int c(T) dT/T$ .

На основе этого закона разработаны современные методы вычислений изменения стандартной энергии Гиббса, а также констант равновесия при различных температурах.

Определение термодинамической вероятности осуществления процесса

Для определения термодинамической вероятности осуществления процесса используют понятие изобарно-изотермического потенциала или энергии Гиббса  $G=U+PV-TS=H-TS$ . Энергия Гиббса является функцией состояния системы и имеет размерность энергии (кДж). При постоянном давлении и температуре энергия Гиббса может служить признаком самопроизвольного процесса или наличия равновесия. Самопроизвольно происходят только процессы, ведущие к ее уменьшению, при равновесии она постоянна и минимальна по величине. Изменение энергии Гиббса определяют как:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS), \Delta H_{x.p.} = \sum n_{\text{кон}}(\Delta_f H^0_{298})_{\text{кон}} - \sum n_{\text{нач}}(\Delta_f H^0_{298})_{\text{нач}};$$

$$\Delta S_{x.p.} = \sum (nS^0_{298})_{\text{кон}} - \sum (nS^0_{298})_{\text{нач}}.$$

Если значение  $\Delta G > 0$ , то процесс термодинамически мало вероятен, причем, чем более положительно значение  $\Delta G$ , тем менее вероятен этот процесс.

Если значение  $\Delta G = 0$ , то система находится в равновесии.

Если  $\Delta G < 0$ , то процесс термодинамически вероятен, причем, чем более отрицательно значение  $\Delta G$ , тем более вероятен этот процесс.

Энергия Гельмгольца

Величина  $F=U-TS$  является функцией состояния системы и носит название изохорно-изотермического потенциала или энергии Гельмгольца (размерность энергии (Дж)). При  $T, P = \text{const}$  энергия Гельмгольца может служить признаком наличия равновесия или самопроизвольности процессов. При равновесии она постоянна и минимальна по величине. Самопроизвольно могут протекать только процессы, которые приводят к ее убыли.

Расчет энергетических величин и выражения первого закона термодинамики для предельных процессов идеального газа

Наименование процессов	Характеристика	Соотношение параметров	$\Delta U$	Q	W	Выражение для первого закона термодинамики
Изохорный	$V = \text{const}$	$P/T = \text{const}$	$nC_v(T_2 - T_1)$	$nC_v(T_2 - T_1)$	0	$Q = \Delta U$
Изобарный	$P = \text{const}$	$V/T = \text{const}$	$nC_v(T_2 - T_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$	$nR(T_2 - T_1)$	$Q = \Delta U + W$
Изотермический	$T = \text{const}$	$PV = \text{const}$	0	$nRT \ln(P_1/P_2)$ $nRT \ln(V_2/V_1)$	$nRT \ln(P_1/P_2)$ $nRT \ln(V_2/V_1)$	$Q = W$
Адиабатический	$Q = 0$	$P^\gamma V = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}$	$nC_v(T_2 - T_1)$ $-[(1/\gamma - 1) \times (P_2 V_2 - P_1 V_1)]$	0	$-nC_v(T_2 - T_1)$ $-[(1/\gamma - 1) \times (P_2 V_2 - P_1 V_1)]$	$W = -\Delta U$

Контрольные вопросы:

1. Что изучает термодинамика. I закон термодинамики.
2. Что такое тепловой эффект химических реакции.
3. От чего зависит тепловой эффект химических реакций.

## Лекция №5

### Химическая кинетика

**Цель:** Дать студентам знания о кинетике химических реакций.

#### ПЛАН

1. Кинетика гомогенных и гетерогенных реакций.
2. Факторы влияющие на скорость химической реакции.
3. Закон Вант-Гоффа.

#### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### Основное содержание

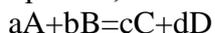
*Химическая кинетика* – это раздел химии, изучающий скорости химических реакций. Химические реакции могут протекать с различными скоростями (от малых долей секунды до десятилетий и более продолжительных временных интервалов). При рассмотрении вопроса о скорости реакций необходимо различать гомогенные и гетерогенные реакции. *Гомогенные системы* состоят из одной фазы (например, любая газовая смесь), а *гетерогенные* – из нескольких фаз (например, вода со льдом). *Фазой* является часть системы, отделённая от других её частей поверхностью раздела, при переходе через которую происходит скачкообразное изменение свойств.

*Скорость гомогенной реакции* – это количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объёма системы. *Скоростью гетерогенной реакции* является количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице поверхности фазы (или массы, объёма твердой фазы, когда затруднительно определение величины поверхности твёрдого тела):

$$v_{\text{гомог}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \frac{\Delta c}{\Delta t}; \quad v_{\text{гетерог}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$
 . Т.е. *скорость гомогенной реакции* можно определить как

*изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, протекающее за единицу времени.*

Большинство химических реакций являются обратимыми, то есть могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Рассмотрим обратимую реакцию:



*Скорости прямой и обратной реакций* связаны с концентрациями реагентов следующими уравнениями:

$$v_{\text{х.р. пр}} = k_{\text{пр}} [A]^a \cdot [B]^b \quad \text{и} \quad v_{\text{х.р. обр}} = k_{\text{обр}} [C]^c \cdot [D]^d$$

С течением времени скорость прямой реакции будет уменьшаться вследствие расхода реагентов А и В и понижения их концентраций. Напротив, скорость обратной реакции по мере накопления продуктов С и D будет возрастать. Поэтому через некоторый промежуток времени скорости прямой и обратной реакций сравняются друг с другом. Установится состояние системы, в котором отсутствуют потоки вещества и энергии,

называемое химическим равновесием. Все обратимые процессы протекают не полностью, а лишь до состояния равновесия, в котором из условия  $v_{x.p. пр} = v_{x.p. обр}$  следует:

$$k_{пр}/k_{обр} = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = K$$

где  $K$  - константа химического равновесия, которая зависит от температуры и природы реагентов, но не зависит от концентрации последних. Это математическое выражение закона действующих масс, который позволяет рассчитывать состав равновесной реакционной смеси.

Важнейшими факторами, влияющими на скорость реакции, являются:

1. Природа реагирующих веществ;
2. Концентрации реагирующих веществ;
3. Температурный фактор;
4. Наличие катализаторов.

В некоторых случаях скорость гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа вблизи поверхности, на которой реализуется реакция.

1) Влияние концентрации реагирующих веществ. Представим уравнение химической реакции в общем виде:  $aA + bB + \dots =$ , тогда  $v_{x.p.} = k[A]^a[B]^b$  - это, по сути, математическая запись закона действующих масс, открытого опытным путём К. Гульдбергом и П. Вааге в 1864-1867 гг. Согласно указанному закону, *при неизменной температуре  $v_{x.p.}$  пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причём каждая концентрация входит в произведение в степени, равной коэффициенту, стоящему перед формулой данного вещества в уравнении реакции.* Величина константы скорости реакции ( $k$ ) зависит от природы реагирующих веществ, температуры и наличия катализаторов, но не зависит от концентрации веществ.

2) Зависимость  $v_{x.p.}$  от температуры и от природы реагирующих веществ. *Энергией активации  $E_a$*  (в кДж/моль) называют избыточную энергию, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества.  $E_a$  различных реакций различна. Посредством этого фактора сказывается влияние природы реагирующих веществ на  $v_{x.p.}$ . Если  $E_a < 40$  кДж/моль (т.е. мала), то скорость такой реакции велика (например, ионные реакции в растворах, протекающие практически мгновенно). Если  $E_a > 120$  кДж/моль (т.е. очень значительна), то скорость такой реакции незначительна (например, реакция синтеза аммиака  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  - скорость этой реакции при обычных  $T$  вследствие высоких значений  $E_a$  настолько мала, что заметить её протекание практически невозможно).

В 1889 г. знаменитый шведский химик Аррениус вывел из опытных данных уравнение, связывающее константу скорости с температурой и энергией активации. Позднее это уравнение получило теоретическое обоснование. Согласно Аррениусу, константа скорости находится в экспоненциальной зависимости от температуры:  $k = k_{max} \cdot \exp(-E_a/RT)$ , где  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;  $k_{max}$  - предэкспоненциальный фактор, имеющий смысл максимально возможного значения константы скорости при нулевой энергии активации или бесконечно высокой температуре, когда все столкновения молекул реагентов становятся активными. Уравнение Аррениуса используют чаще в логарифмической форме:  $\ln k = \ln k_{max} - E_a/RT$ .

Возрастание  $v_{x.p.}$  с ростом температуры обычно характеризуют *температурным коэффициентом скорости реакции* - величиной, показывающей, во сколько раз возрастает скорость рассматриваемой реакции при повышении температуры системы на 10 градусов. Температурный коэффициент ( $\gamma$ ) для разных реакций различен. При обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4 (т.е.  $\gamma_{x.p.} = 2-4$  раза).

*Катализаторами* являются вещества, не расходующиеся в реакции, но оказывающие влияние на её скорость. Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называется *катализом*, а сами эти реакции являются *каталитическими*. Действие катализатора обусловлено снижением активационного

предела химического взаимодействия, т.е. снижением величины энергии активации. Под воздействием катализаторов реакции могут ускоряться в миллионы и более раз. Более того, некоторые реакции без катализаторов вообще не реализуются. Катализаторы широко используются в промышленности.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. При *гомогенном катализе* катализатор и реагенты образуют одну фазу (газ или раствор), а при *гетерогенном катализе* – катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы. Примером гомогенного катализа служит разложение перекиси водорода на воду и кислород в присутствии катализаторов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и др. Примером гетерогенного катализа является окисление диоксида серы в триоксид при контактном способе получения серной кислоты из отходящих газов металлургических производств:  $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = (kt) = \text{H}_2\text{SO}_4$ .

### **Контрольные вопросы**

1. Что изучает химическая кинетика.
2. Какие факторы влияют на скорость химических реакций.
3. Сформулируйте закон Вант-Гоффа.
4. Что такое катализаторы.

## ЛЕКЦИЯ №6

### Катализ. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье

**Цель:** Изучение химического равновесия в химических реакциях. И влияние С, Р, Т на равновесие реакции.

#### ПЛАН

1. Катализ химических реакций.
2. Химическое равновесие
3. Принцип Ле Шателье.

#### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### Основное содержание

*Катализаторами* являются вещества, не расходуемые в реакции, но оказывающие влияние на её скорость. Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называется *катализом*, а сами эти реакции являются *каталитическими*. Действие катализатора обусловлено снижением активационного предела химического взаимодействия, т.е. снижением величины энергии активации. Под воздействием катализаторов реакции могут ускоряться в миллионы и более раз. Более того, некоторые реакции без катализаторов вообще не реализуются. Катализаторы широко используются в промышленности.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. При *гомогенном катализе* катализатор и реагенты образуют одну фазу (газ или раствор), а при *гетерогенном катализе* – катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы. Примером гомогенного катализа служит разложение перекиси водорода на воду и кислород в присутствии катализаторов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и др. Примером гетерогенного катализа является окисление диоксида серы в триоксид при контактном способе получения серной кислоты из отходящих газов металлургических производств:  $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(kt)} \text{H}_2\text{SO}_4$ .

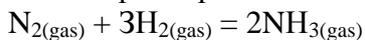
Если система находится в равновесии, то она будет находиться в нём до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. На практике зачастую бывает важно добиться максимально возможного смещения равновесия в сторону прямой реакции (или обратной, если требуется подавить образование вредных веществ). Условия для этого выбирают на основе принципа, сформулированного известным французским учёным. Этот принцип, названный в честь французского химика Анри Луи Ле Шателье, можно сформулировать следующим образом: *если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то равновесие смещается в том направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.*

*Влияние концентрации.* Если увеличить концентрацию исходных веществ, то система будет стремиться быстрее их израсходовать, то есть сместится в сторону образования продуктов. И, наоборот, если в системе увеличить концентрацию продуктов, то система сместится в сторону исходных веществ.

*Влияние давления.* Изменение давления наиболее существенно в случае реакций, протекающих с изменением числа молей газообразных веществ.

При увеличении общего давления равновесие смещается таким образом, что общее давление снижается, то есть, смещается в направлении той реакции, которая протекает с уменьшением числа молей газообразных веществ.

Рассмотрим применение принципа Ле Шателье на примере реакции образования аммиака.



Если: а) уменьшить концентрации исходных веществ  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  б) увеличить давление равновесной смеси (сжать), то:

а) Уменьшение концентрации исходных веществ  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  приведет к смещению равновесия справа налево, в результате концентрации  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  вновь увеличатся за счет разложения аммиака.

б) Увеличение давления системы приведет к смещению равновесия слева направо, то есть в направлении реакции синтеза аммиака, при этом число молей газообразных веществ уменьшится (из 4-х молей исходных веществ образуется 2 моля продуктов), а соответственно уменьшится и общее давление системы.

*Повышение температуры* будет способствовать протеканию эндотермической реакции, идущей с поглощением тепла; понижение температуры будет способствовать протеканию экзотермической реакции, идущей с выделением тепла ( $\Delta H < 0$ ). Например, уменьшение температуры сместит равновесие реакции  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$  ( $\Delta H^0 = -180$  кДж/моль) справа налево, то есть в направлении экзотермической реакции, идущей с выделением тепла. Температура системы в результате повысится.

*Влияние катализатора.* Катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакцию, и поэтому не смещают химическое равновесие. Они способствуют более быстрому достижению равновесного состояния.

### **Контрольные вопросы**

1. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
2. Как влияют на равновесие реакции изменения следующих параметров (С, Р, Т .)
3. Каково влияние катализаторов на равновесие реакции.

## Лекция №7

### Растворы. Способы выражения их концентрации. Растворимость

**Цель:** Дать студентам знания о видах концентрации растворов и их растворимости.

#### ПЛАН

1. Виды растворов.
2. Способы выражения концентрации растворов.
3. Растворимость.

#### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### Основное содержание

Еще в средние века алхимикам хорошо было известно правило: “*Similia similibus solvuntur*”, что означает “Подобное растворяется в подобном”. В описаниях химических процессов они всегда указывали концентрации и способы приготовления исходных растворов. *Растворами называют* гомогенные фазы, состав и свойства которых могут изменяться в определенных, часто весьма широких пределах. Все газовые смеси, включая воздушную атмосферу, являются истинными растворами со свойствами, близкими к идеальному.

Систематическое изучение свойств растворов в зависимости от их составов началось лишь во второй половине XIX-го века. Так своё исследование, выполненное в 1861г. молодой Д.И. Менделеев представил в качестве докторской диссертации на тему “О соединении спирта с водой”. В этой работе Д.И. Менделеев тщательно измерил удельные объемы водно-этанольных растворов и обнаружил на их производных по концентрации экстремумы, отвечающие гидратам спирта целочисленного состава. На этом основании Д.И. Менделеев обосновал так называемую химическую точку зрения на растворы, в соответствии с которой все растворы рассматривались как смеси различных соединений растворителя и растворенного вещества.

Полярно противоположная точка зрения на растворы, получившая название физической теории растворов, была развита в работах целой плеяды скандинавских физико-химиков: Я. Х. Вант-Гофф, С.А. Аррениус, В. Ф. Оствальд и др.

Якоб Вант-Гофф пришел к выводу о полной аналогии свойств разбавленных растворов свойствам газов, о применимости к ним основных газовых законов и распространил эти представления на твердые растворы. Тем самым он полностью отрицал химические взаимодействия между компонентами растворов.

Сванте Аррениус в 1887г. разработал и всесторонне обосновал теорию электролитической диссоциации, основные положения которой не потеряли своей актуальности до настоящего времени.

Вильгельм Оствальд в 80-х годах XIX-го века развил основные положения теории электролитической диссоциации и создал на ее основе теорию кислотно-основного катализа водородными и гидроксильными ионами. Таким образом, к концу прошлого века была создана теория разбавленных растворов электролитов.

Независимо друг от друга два российских физико-химика И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский в 1891г. выдвинули идею об особых видах взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. Это явление получило название сольватации (в случае воды – гидратации).

*Концентрация растворов* выражается отношением массы, числа молей или числа эквивалентов растворенного вещества, приходящегося на массу, общее количество молей или объем всего раствора или только растворителя. *Растворенными веществами* при одинаковом агрегатном состоянии компонентов обычно считаются компоненты, находящиеся в недостатке, в то время как компонент, находящийся в избытке, считается *растворителем*. *При разных агрегатных состояниях компонентов* раствора *растворителем* обычно считается компонент, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора. Например, в случае жидких растворов твердых и газообразных веществ растворителем всегда считается жидкий компонент, независимо от концентрации растворенных веществ, которая часто превышает 50 масс.%.  
Из определения видно, что способов выражения концентрации раствора может быть не менее 18. Однако практическое применение в технике и лабораторной практике нашли лишь следующие способы:

1. *Процентная концентрация* – отношение массы растворенного вещества  $m_b$  к общей массе раствора  $m_\Sigma$ :

$$C\% = \frac{m_b}{m_\Sigma} \cdot 100\%.$$

Например, *20% раствор  $Na_2SO_4$  содержит 20 г  $Na_2SO_4$  и 80 г  $H_2O$ .*

Этот способ широко распространен в технике и в быту ввиду удобства приготовления, разбавления растворов, а также практических расчетов и пересчетов в другие способы выражения концентрации. Недостатком метода является необходимость пересчета в молярные способы выражения концентрации при аналитических и стехиометрических расчетах по химическим формулам веществ и схемам химических реакций.

2. *Молярная концентрация (молярность)* – число молей растворенного вещества  $n_b$ , содержащихся в объеме раствора:

$$C_M = M = \frac{n_b}{V_p} \text{ [моль/м}^3 \text{ или моль/л]}, \text{ где } V_p \text{ – объем раствора, м}^3 \text{ или л.}$$

Пример: *1М раствор  $H_2SO_4$  содержит в каждом литре 1 моль  $H_2SO_4$  или 98г.*

Это наиболее распространенный способ выражения концентрации жидких растворов в аналитической и препаративной химии, так как он предполагает быстрое приготовление растворов в мерных колбах путем добавления растворителя к определенному количеству известного раствора (так называемой аликвоте) до некоторого фиксированного объема. К недостаткам метода следует отнести низкую точность приготовления растворов (измерение объемов обычно производится с точностью в несколько процентов, в то время как взвешивание имеет точность не хуже сотых долей процентов), а также изменение молярности приготовленных растворов с изменением температуры ввиду их термического расширения.

3. *Нормальная концентрация (нормальность)* – число эквивалентов растворенного вещества  $z_b$ , содержащихся в объеме раствора  $v_p$ :

$$C_H = N = \frac{z_b}{V_p} \text{ [г-экв/м}^3 \text{ или г-экв/л]}.$$

Пример: *1Н раствор  $H_2SO_4$  содержит в каждом литре 1 эквивалент или 49 г  $H_2SO_4$ .*

По сравнению с молярностью нормальность раствора имеет то важное преимущество, что при одинаковых нормальностях реагирующих растворов объемы реагирующих растворов

всегда равны, так как содержат одинаковое количество эквивалентов, а вещества реагируют в эквивалентных отношениях. Вместе с тем, нормальности растворов годятся только для однотипных реакций, так как каждое вещество имеет различные эквиваленты в различных реакциях.

4. *Моляльная концентрация (моляльность)* - число молей растворенного вещества  $n_b$ , содержащихся в 1 кг растворителя ( $m_a = 1 \text{ кг} = 1000 \text{ г}$ ):

$$C_m = m = \frac{n_b}{m_a} \text{ [моль/кг или моль/1000 г]}.$$

Пример: *1 м водный раствор  $H_2SO_4$  содержит в каждом килограмме воды 1 моль  $H_2SO_4$  (или 98 г  $H_2SO_4$ ).*

Этот способ выражения концентрации широко применяется в теории растворов, особенно растворов электролитов, ввиду его независимости от температуры и возможности приготовления растворов с высокой точностью выражения концентрации. По этим причинам все современные справочники по растворам электролитов обычно используют моляльный способ выражения концентрации. Вся стандартизация электродных потенциалов, рН, активностей, растворимостей и других термодинамических свойств растворов приведена к единице моляльности. К недостаткам способа относится необходимость пересчета количества вещества, приходящегося на 1 кг растворителя, на массу или объем всего раствора.

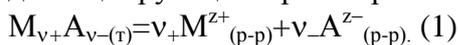
5. *Молярная доля* – отношение числа молей растворенного вещества  $n_b$  к общему количеству молей раствора  $n_\Sigma$ :

$$N_p = \frac{n_b}{n_\Sigma}, \text{ где } n_\Sigma = n_b + n_a, \text{ где } n_a \text{ – число молей растворителя.}$$

Пример: *водный раствор  $H_2SO_4$  с молярной долей 0,2 содержит 1 моль  $H_2SO_4$  и 4 моль  $H_2O$ .*

Этот способ выражения концентрации широко распространен в физической химии, так как прямо указывает на концентрацию частиц компонента в смеси частиц, независимо от природы и массы самих частиц. К недостаткам метода следует отнести крайне низкие численные значения ввиду обычно наблюдающегося огромного избытка легких молекул растворителя в практической области концентраций, а также неудобство при практическом применении, связанное с необходимостью пересчета в единицы массы через соответствующие молекулярные массы.

Насыщенным называют раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества. При заданных условиях концентрация насыщенного раствора не изменяется во времени. Её называют растворимостью и обозначают заглавной буквой английского термина «Solubility» S. Растворимость зависит от температуры и состава раствора. Обычно её рассчитывают на основе термодинамических констант. Рассмотрим равновесие между солью, состоящей из катионов металла  $M^{z+}$  и анионов кислотного остатка  $A^{z-}$ , и её насыщенным раствором. При этом учтем, что все соли - сильные электролиты, полностью диссоциирующие в растворе.



Константу данного равновесия называют произведением растворимости соли и обозначают L. Запишем её выражение согласно закону действующих масс учитывая, что активность чистого растворенного вещества равна 1 (стандартное состояние).

$$L = a_+^{v+} \cdot a_-^{v-} = [M^{z+}]^{v+} \cdot [A^{z-}]^{v-} \cdot \gamma_{\pm}^v, \quad (2)$$

где  $v = v_+ + v_-$ , а среднеионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v+} \cdot \gamma_-^{v-})^{1/v}$ . Выражение (2) используют для расчета концентрации ионов в насыщенных растворах. Значения произведений растворимости берут в справочнике или вычисляют по величине энергии Гиббса растворения соли:

$$\ln L = \frac{-\Delta_s G_{298}^0}{298 \cdot R} \quad (3)$$

$$\Delta_s G = v_+ \cdot \Delta_f G_{298}^0 (M^{z+})_{aq} + v_- \cdot \Delta_f G_{298}^0 (A^{z-})_{aq} - \Delta_f G_{298}^0 (M_{v_+} A_{v_-})_{cr} \quad (4)$$

*Растворимость в бинарной системе соль - вода*

В этом случае, согласно уравнению (1),  $[M^{z+}] = v_+ S$  и  $[A^{z-}] = v_- S$ .

Подставим эти соотношения в (2).  $L = (v_+ S)^{v_+} (v_- S)^{v_-} \cdot \gamma_{\pm}^v$ . После преобразования получим:  $L = (v_{\pm} \gamma_{\pm} S)^v$ , где среднеионный стехиометрический коэффициент равен:  $v_{\pm} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v}$ , а  $v_+ + v_- = v$ .

Отсюда получаем формулу для расчета растворимости соли в воде:

$$s = \frac{L^{1/v}}{v_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}} \quad (5)$$

Если растворимость соли ниже  $10^{-4}$  моль/л, то среднеионный коэффициент активности можно принять равным 1.

*Растворимость в многокомпонентной системе в отсутствие одноименного иона*

Одноименными называют ионы, входящие в состав рассматриваемого труднорастворимого соединения. Если таковые в многокомпонентном растворе отсутствуют, то расчет растворимости ведут также по формуле (5), но с учетом ионной силы раствора. Вкладом труднорастворимого соединения в ионную силу пренебрегают, если его растворимость более, чем в 100 раз ниже концентрации других компонентов раствора. Ионную силу вычисляют как  $I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$ , а коэффициент активности как

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{или} \quad \lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right),$$

подставляя в последние вместо квадрата заряда иона модуль произведения зарядов ионов, образующихся при растворении труднорастворимой соли.

Следует подчеркнуть, что с ростом ионной силы  $\gamma_{\pm}$  при не высоких концентрациях электролита понижается, а растворимость увеличивается.

*Растворимость в многокомпонентной системе с одноименными ионами*

Рассмотрим расчет растворимости соли  $M_{v_+} A_{v_-}$  в системе, содержащей хорошо растворимую соль  $M' A_{v'}$  с одноименным анионом. Пример такой системы:  $PbCl_2 - NaCl - H_2O$ . В этом случае используют формулу (2). Катионы  $M^{z+}$  переходят в раствор только из осадка, поэтому их концентрация определена растворимостью:  $[M^{z+}] = v_+ S$ . Однако концентрация анионов в растворе складывается из двух составляющих, обусловленных, во-первых, растворимостью труднорастворимой соли  $v_- S$ , и, во-вторых, концентрацией соли  $M' A_{v'}$ , которую обозначим  $v' C'$ . После подстановки в формулу (2) получим:

$$L = (v_+ S)^{v_+} (v_- S + v' C')^{v_-} \cdot \gamma_{\pm}^v. \quad (6)$$

Растворимость находят путем решения степенного уравнения (6). Если растворимость меньше концентрации соли с одноименным ионом в 100 и более раз, то есть  $v_- S < 0,01 v' C'$ , то возможны упрощения. Во-первых, пренебрегают в сумме меньшим слагаемым и получают:

$$s = \frac{L^{1/v_+}}{v_+ \cdot (v' \cdot C')^{v_-/v_+} \cdot \gamma_{\pm}^{v/v_+}} \quad (7)$$

Во-вторых, при расчете коэффициента активности пренебрегают вкладом труднорастворимой соли в ионную силу. Аналогично вычисляют растворимость в присутствии одноименного катиона. Следует отметить, что растворимость в присутствии одноименных ионов всегда понижается, так как их концентрация в (7) стоит в знаменателе дроби.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое растворы и какие её виды вы знаете.
2. Как определить процентную концентрацию растворов.?
3. Что такое растворимость и от чего она зависит?

## Лекция №8

### Растворы неэлектролитов. Закон Рауля. Осмотическое давление. Криоскопия и эбуллиоскопия

**Цель:** Дать студентам знания о растворах, не проводящих электрический ток а также понятия о её коллигативных свойствах.

#### ПЛАН

Идеальные, предельно разбавленные и реальные растворы.  
Коллигативные свойства растворов  
Закон Рауля. Осмотическое давление  
Криоскопия и эбуллиоскопия.

#### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### Основное содержание

1. *Идеальные растворы.* Физической моделью идеального раствора является совокупность невзаимодействующих частиц, имеющая объем, аддитивно складывающийся из объемов отдельных компонентов. Наиболее важными свойствами идеальных растворов являются: а) Идеальные растворы образуются из чистых компонентов, находящихся в том же агрегатном состоянии, что и раствор, атермально, т.е. без теплового эффекта. б) Объем идеального раствора, образованного из чистых компонентов, находящихся в том же агрегатном состоянии, что и раствор, аддитивно складывается из объемов отдельных компонентов. Основное назначение концепции идеальных растворов – служить эталоном, с которым сравниваются реальные растворы. Все свойства идеальных растворов, в отличие от реальных, легко рассчитываются исходя только из их концентрации и свойств отдельных компонентов.

2. *Предельно разбавленные растворы.* Предельно разбавленным (п.р.) раствором называют раствор, в котором свойства растворителя практически остались неизменными по сравнению с чистым растворителем ввиду низкой концентрации раствора, в то время как свойства растворенного вещества могут очень сильно отличаться от его свойств в чистом виде ввиду попадания в среду растворителя. Свойствами п.р. растворов обладают обычно все разбавленные растворы вплоть до определенной концентрации, характерной для каждой системы. Чем ближе свойства компонентов, тем до более высокой концентрации сохраняют их растворы свойства п.р. растворов. Для растворов электролитов этот предел очень низок, так как ионы заметно изменяют свойства растворителя уже при миллимолярных концентрациях.

3. *Реальные растворы.* Различные свойства реальных растворов в той или иной степени отклоняются от идеальных (например, термодинамические). Для адекватного описания этих отклонений обычно требуются различные физические модели, учитывающие межчастичные парные и коллективные взаимодействия, размеры частиц, расстояния

между ними и т.д. В некоторых простейших случаях такие модели приводят к результатам, хорошо совпадающим с экспериментом. Однако наиболее универсальный и полностью формальный способ учета неидеальности компонентов раствора был предложен Г. Льюисом в 1907 г., который сохранил ту же форму выражения химического потенциала компонента в реальном растворе, что и в идеальном, но вместо концентрации компонента использовал в нем активности.

По концентрации растворенного вещества растворы можно подразделить на *концентрированные* (с большой концентрацией растворенного вещества) и *разбавленные* (с малой концентрацией растворенного вещества).

Важное значение при описании свойств растворов имеет *закон Генри*: «*Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объёме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа*». Математически это можно записать так:  $C=k \cdot p$ , где  $k$  – константа Генри,  $C$  – массовая концентрация газа в насыщенном растворе. Важнейшим следствием этого закона является то, что *объём газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объёме жидкости, не зависит от его парциального давления*.

*Коллигативными свойствами раствора* называются свойства, зависящие от концентрации частиц растворенного вещества и мало или совсем не зависящие от природы растворителя. К таким свойствам относят:

*давление насыщенного пара растворителя;*  
*понижение температуры замерзания раствора;*  
*повышение температуры кипения раствора;*  
*осмотическое давление.*

1. *Давление насыщенного пара растворителя.* Под давлением насыщенного пара вещества понимают давление его паров в отсутствие других газов, в частности воздуха. Относительное понижение давления пара над раствором равно:

$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_b$ , где  $p_0$  – давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;

$p$  – давление насыщенного пара растворителя над раствором;  $N_b$  – мольная доля растворенного вещества. Это уравнение является математической формулировкой *закона Рауля*: «*относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества*». Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле Шателье.

2. *Осмотическое давление.* *Осмотическое давление* – это такое давление, которое нужно приложить к раствору, отделенному от растворителя полупроницаемой перегородкой, чтобы наступило состояние равновесия. *Процесс осмоса*, в свою очередь, характеризуется самопроизвольным проникновением молекул растворителя через полупроницаемые перегородки.

В 1886 г. Вант-Гофф сформулировал закон (*закон Вант-Гоффа*), согласно которому «*в разбавленном растворе растворенное вещество ведет себя подобно идеальному газу*» и показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций осмотическое давление  $P_{ос}$  равно:

$P_{ос} = C \cdot R \cdot T = 10^3 \cdot (m/M) \cdot RT$ , где  $C = \frac{n_b}{V} = \frac{m}{MV}$  – молярность, моль/м<sup>3</sup>;  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) –

универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура раствора, К.

Для растворов электролитов величина  $P_{ос}$  составляет:

$P_{ос} = i \cdot C \cdot R \cdot T$ ,

где  $i$  – изотонический коэффициент, показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора выше нормального. Для каждого раствора этот коэффициент определяется экспериментально.

3. *Понижение температуры замерзания раствора (криоскопия).* Из всех коллигативных свойств чаще других используются криоскопические измерения ввиду простоты и высокой точности измерения температуры замерзания. Последняя обычно измеряется с помощью специальных метастатических ртутных термометров (термометров Бекмана) с ценой деления 0.01 К. Такие термометры имеют шкалу только на 5 К, но снабжены дополнительным резервуаром для ртути, позволяющим настроить его на любые абсолютные температуры от 260 до 380 К.

*Понижение температуры замерзания* можно найти как:

$\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot m$ , где  $m$  – моляльность;  $K$  – криоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды  $K=1.86$ , для бензола  $K=5.07$ .

4. *Повышение температуры кипения раствора (эбуллиоскопия).* Помимо криоскопического метода в химии применяется эбуллиоскопический метод, основанный на измерении температуры кипения растворов.

*Повышение температуры кипения* можно найти как:

$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot m$ , где  $m$  – моляльность;  $E$  – эбуллиоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды  $E=0.52$ , для бензола  $E=2.6$ .

Оба рассмотренные методы позволяют определять молекулярные массы веществ.

Экспериментально установлено, что при растворении г/м различных веществ неэлектролитов в 1000 г любого растворителя  $t_{\text{кип}}$  и  $t_{\text{зам}}$  изменяется на одну и ту же величину. Например:

г/м	342г. сахара	$C_{12}H_{22}O_{11}$	в 10	$H_2O$	$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86$	$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52^\circ C$
г/м	92г. глицерина	$C_3H_8O_3$	в 1000	$H_2O$	$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86$	$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52^\circ C$
г/м	342г. спирта	$C_2H_5OH$	в 1000	$H_2O$	$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86$	$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52^\circ C$
г/м	любого вещества		в 1000г	$C_6H_6$	$\Delta t_{\text{зам}} = 2,57$	$\Delta t_{\text{кип}} = 5,1^\circ C$
г/м	любого вещества		в 1000г	$CH_3COOH$	$\Delta t_{\text{зам}} = 3,1$	$\Delta t_{\text{кип}} = 3,9^\circ C$

Эти постоянные величины называются константами эбуллиоскопическими и криоскопическими и зависят они, как видно из примера, от природы растворителя и от концентрации раствора:

1	г/м	342г. сахара	$C_{12}H_{22}O_{11}$	в 1000г	$H_2O$	$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86$	$^\circ C$
0,1	г/м	342г. сахара	$C_{12}H_{22}O_{11}$	в 1000г	$H_2O$	$\Delta t_{\text{зам}} = 0,186$	$^\circ C$
0,01	г/м	342г. сахара	$C_{12}H_{22}O_{11}$	в 1000г	$H_2O$	$\Delta t_{\text{зам}} = 0,0186$	$^\circ C$

Выше рассмотренные закономерности являются следствиями из закона Рауля, который формулируется следующим образом:

1. Понижение  $t_{\text{зам}}$  и повышение  $t_{\text{кип}}$  раствора прямопропорционально моляльной концентрации растворенного вещества.

2. Растворы, содержащие одинаковое число молей растворенных веществ в одинаковых массах растворителя обнаруживают одно и то же понижение  $t_{\text{зам}}$  и одно и то же повышение  $t_{\text{кип}}$ .

Математически эти закономерности выражают следующей формулой:

$$\Delta t = KC$$

$t$  – понижение  $t_{\text{зам}}$  или повышение  $t_{\text{кип}}$  раствора,  $K$  – криоскопическая или эбуллиоскопическая концентрация растворителя,

$C$  – число молей растворенного вещества (моляльная концентрация) .

$$C = m / M ; \text{ тогда } \Delta t = K * m / M$$

А для водных растворов можно написать:

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 m / M \quad \Delta t_{\text{кип}} = 0,52 m / M$$

Из математического выражения закона Рауля можно определить молекулярные массы растворенных веществ, для чего необходимо знать криоскопическую или эбуллиоскопическую константу растворителя и количество граммов растворенного вещества  $m_1$  и растворителя  $m_2$  в растворе. На основе этих данных вычисляют грамм молекулу растворенного вещества по формуле.

$$M = 1000 K m_1 / m_2 \Delta t$$

Метод определения  $M$  растворенного вещества по  $t_{\text{зам}}$  растворителя называется криоскопией, а по  $t_{\text{кип}}$  называется эбуллиоскопией.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое растворы неэлектролиты?
2. Какие виды растворов вы знаете?
3. Что такое коллигативные свойства растворов?
4. Сформулируйте закон Рауля?
5. Что такое криоскопия и эбуллиоскопия и как она находится?

## Лекция № 9

### Теория электролитической диссоциации. Электролиты.

**Цель:** Изучение растворов, проводящих электрический ток, электролитической диссоциации кислот, солей и оснований.

#### ПЛАН:

Электролиты.

Классификация электролитов.

Электролитическая диссоциация. Константа диссоциации.

#### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### Основное содержание

1. *Электролитами* являются вещества, которые способны проводить электрический ток в растворах или расплавах. Электролиты можно классифицировать как проводники II рода. Они представляют собой вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на ионы. Электролитами могут быть соли, кислоты и основания. Сам процесс диссоциации молекул слабых электролитов на ионы является обратимым.

Предположение Сванте Аррениуса о том, что причиной крайне высокого осмотического давления растворов электролитов является диссоциация этих электролитов на ионы, в дальнейшем было положено в основу *теории электролитической диссоциации*. В соответствии с этой теорией, растворяясь в воде, электролиты распадаются или диссоциируют на «+»-но и «-»-но заряженные ионы (катионы и анионы). Примеры: катионы – ионы водорода и металлов; анионы – ионы кислотных остатков и гидроксогруппы. Процесс электролитической диссоциации можно показать при помощи химических уравнений:  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ . Отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля объяснимо распадом электролитов на ионы.

Однако теория Аррениуса не учитывала всей сложности явлений в растворах. Ей противостояла химическая, или гидратная теория растворов Д.И. Менделеева, которая базировалась на представлении о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. Преодолеть это, на первый взгляд, противоречие двух теорий позволило предположение о гидратации ионов, впервые сделанное И.А. Каблуковым в работе «Современные теории растворов в связи с учением о химическом равновесии». Это позволило в дальнейшем объединить две указанные теории в единую.

Пусть концентрация электролита, распадающегося на 2 иона, равна  $C$ , а степень его диссоциации в данном растворе составляет  $\alpha$ , тогда уравнение для *константы диссоциации* примет вид:

$$K_{\text{дис}} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)}, \text{ где } c\alpha - \text{концентрация каждого из ионов, а } c(1-\alpha) - \text{концентрация}$$

недиссоциированных молекул.

Это уравнение представляет собой *закон разбавления Оствальда*. Оно позволяет определять степень диссоциации при разных концентрациях электролита, если определена его константа диссоциации; также константу диссоциации электролита, если известна его степень диссоциации при какой-либо концентрации.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда можно упростить. В данном случае  $\alpha \ll 1$ , и, следовательно, этой величиной можно пренебречь в знаменателе правой части уравнения. Тогда это уравнение примет следующий вид:

$$K_{\text{дис}} \approx \alpha^2 \cdot c \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}}.$$

Таким образом, степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.

Величина  $K_{\text{дис}}$  электролита зависит от природы электролита и растворителя, температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем меньше  $K_{\text{дис}}$  электролита, тем слабее электролит. Значения  $K_{\text{дис}}$  различных электролитов приводятся в справочниках при  $T=298\text{K}$ .

Электролит	Константа диссоциации $K_{\text{дис}}$ (при 25°C)
$\text{HNO}_2$	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$K_1=10^{-12} \quad K_2=10^{-25}$
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$K_1=10^{-10} \quad K_2=10^{-22}$
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1=2 \cdot 10^{-2} \quad K_2=10^{-14}$
$\text{H}_2\text{S}$	$K_1=6 \cdot 10^{-8} \quad K_2=10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{HCOOH}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7} \quad K_2=4,7 \cdot 10^{-11}$
$\text{NH}_4\text{OH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{HF}$	$7 \cdot 10^{-4}$

Самым слабым электролитом из приведенных является  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а самым сильным –  $\text{HCOOH}$ .

Вант-Гофф установил, что изотонический коэффициент  $i$  выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, приближаясь к целым числам. Последнее свидетельствует о неполноте диссоциации электролитов на ионы, т.к. в противном случае осмотическое давление (и пропорциональные ему величины) всегда было бы в целое число раз больше значений, наблюдаемых в растворах неэлектролитов. Аррениус объяснил это тем, что только часть электролита диссоциирует на ионы и ввел понятие *степени диссоциации  $\alpha$*  (отношение числа молекул  $n_{\text{дис}}$ , распавшихся на ионы, к общему числу молекул  $n_{\Sigma}$  в растворе):

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\Sigma}}.$$

Позже было установлено, что все электролиты можно разделить на две группы: слабые и сильные. *Сильные электролиты* в водных растворах диссоциированы практически полностью. Понятие степени диссоциации к ним практически не применимо, а отклонение изотонического коэффициента от целочисленных значений объяснимо несколько иными причинами. *Слабые электролиты* диссоциируют в водных растворах лишь частично, и в растворе имеет место динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

Для оценки состояния ионов в растворе вводят понятие *активности* – эффективной, условной концентрации иона, в соответствии с которой он действует при химических реакциях. Активность иона  $a$  равна его концентрации  $c$ , домноженной на *коэффициент активности  $f$* :  $a=f \cdot c$ . Коэффициенты активности различных ионов различны. Они изменяются при изменении условий, например, при изменении концентрации раствора.

Если  $f < 1$ , то есть взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию.

Если  $f \approx 1$ , то взаимодействие между ионами носит слабый характер.

В разбавленных растворах природа ионов мало влияет на значения коэффициентов активности. Приближенно считают, что коэффициент активности данного иона зависит только от его заряда и от *ионной силы раствора*  $I$ , которая является полусуммой произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n (c_i \cdot z_i^2).$$

### Контрольные вопросы

1. Какие растворы называются электролитами?
2. Что такое электролитическая диссоциация и как диссоциируют растворы кислот, солей и оснований?
3. Теория Аррениуса, что такое степень и константа диссоциации?

## Лекция №10

### Гидролиз солей

*Цель: Изучение видов гидролиза солей и определение pH растворов по молекулярно-ионной реакции соли.*

#### ПЛАН

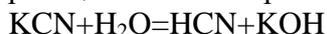
1. Виды гидролиза солей.
2. Константа гидролиза.
3. Ступенчатый гидролиз.

#### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### Основное содержание

*Гидролизом солей* является процесс химического взаимодействия солей с водой. Таким образом, гидролизом называют взаимодействие вещества с водой, при котором составные части вещества соединятся с составными частями воды. Например, следующие реакции являются реакциями гидролиза:



Гидролизу подвергаются следующие соли, образованные:

- а) слабой кислотой и слабым основанием;
- б) слабой кислотой и сильным основанием;
- в) сильной кислотой и слабым основанием.

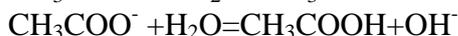
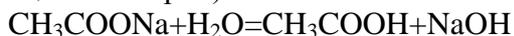
Соли же, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуются, а процесс нейтрализации в этом случае сводится к следующему:

$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . Следует учитывать, что обратная реакция диссоциации воды на ионы протекает в мизерной степени.

*Слабыми кислотами* являются:  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . *Сильными кислотами* являются:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ . *Сильными основаниями* являются все щелочи кроме  $\text{NH}_4\text{OH}$  (например  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

Рассмотрим подробнее *основные три случая гидролиза солей*:

1. *Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием* (на примере ацетата натрия):



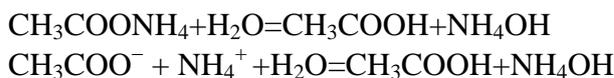
В данном случае гидролизует анион соли, а реакция сопровождается образованием ионов  $\text{OH}^-$ . Реакция среды – щелочная.

2. *Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой*:



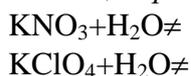
Здесь гидролизует катион соли и реакция сопровождается образованием ионов  $H^+$ .  
Реакция среды – кислая.

3. *Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием:*



Здесь гидролиз идёт и по катиону, и по аниону с образованием сразу двух слабых электролитов. Среда в растворах таких солей зависит от относительной силы образующихся в результате гидролиза кислоты и основания, но в целом близка к нейтральной.

4. *Соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуетя:*



Гидролизу подвергается не вся соль, а лишь её часть, т.е. в растворе устанавливается равновесие между солью и образующими её кислотой и основанием. Поэтому часть вещества, подвергающаяся гидролизу, характеризуется *степенью гидролиза*. Степень гидролиза зависит от константы равновесия, температуры и концентрации соли, а также от её природы. Природа соли проявляется в величине константы гидролиза соли.

*Константа гидролиза соли*  $K_f$  характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу. Чем больше  $K_f$ , тем в большей степени протекает гидролиз (при постоянстве  $T$  и концентрации соли).

*Константа гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, равна:*

$$K_f = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кислоты}}}$$
, где  $K_{\text{кислоты}}$  – константа диссоциации кислоты. Анализ уравнения показывает, что чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу её соли.

*Константа гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, равна:*

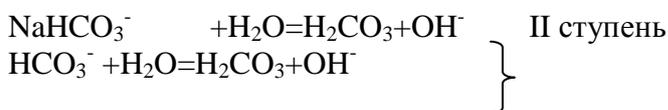
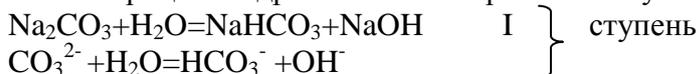
$$K_f = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{основания}}}$$
, где  $K_{\text{основания}}$  – константа диссоциации основания. Анализ уравнения показывает, что чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу им образованные соли.

*Константа гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, равна:*

$$K_f = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кислоты}} \cdot K_{\text{основания}}}$$

Зависимость степени гидролиза от концентрации соли проявляется в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза растёт. Влияние температуры на степень гидролиза вытекает из рассмотренного ранее принципа Ле Шателье: степень гидролиза растёт с повышением температуры. Поэтому для ослабления гидролиза растворы необходимо хранить концентрированными и при низких температурах. Для солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием, фактором подавления гидролиза является подкисление раствора, а в случае соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, таковым фактором является подщелачивание раствора.

Процесс гидролиза может протекать ступенчато, например:



Как видно из уравнения реакции гидролиза, в первой ступени образуется гидрокарбонат ион, диссоциация которого характеризуется второй константой диссоциации угольной

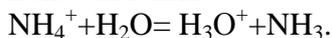
кислоты, а во второй ступени происходит гидролиз кислой соли с образованием угольной кислоты, диссоциацию которой характеризует первая константа её диссоциации. Поэтому можно связать константу гидролиза по первой ступени  $K_1$  со второй константой диссоциации кислоты  $K_{2 \text{ кисл}}$ , а константу гидролиза по второй ступени  $K_2$  с первой константой диссоциации кислоты  $K_{1 \text{ кисл}}$ :

$$K_1 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{2 \text{ кисл}}} > K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{1 \text{ кисл}}}.$$

Гидролиз по первой ступени всегда протекает в большей степени, чем по второй. Аналогично протекает гидролиз соли, образованной слабым основанием многовалентного металла.

Особенно глубоко протекает гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, т.к. константа гидролиза для этого случая обратно пропорциональна произведению констант диссоциации кислоты и основания, т.е. её значение крайне велико.

Согласно протонной теории кислот и оснований гидролиз можно представить как частный случай кислотно-основного равновесия: протон переходит от молекулы воды к данному иону или от данного иона к молекуле воды. Примером может служить гидролиз иона аммония:



3. Для выражения кислотности или щелочности раствора используют величину *водородного показателя* (рН), равную десятичному логарифму концентрации ионов водорода  $[\text{H}^+]$ , взятому с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \text{ где } [\text{H}^+] = [\text{моль/л}].$$

Таким образом, по характеру среды *растворы можно подразделить* на *кислые* (растворы, в которых концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов), *щелочные* (растворы, в которых концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксид-ионов) и *нейтральные* (растворы, в которых концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов).

Характер среды (раствора)	Величина рН	Концентрация $[\text{H}^+]$ , моль/л
кислая	<7	$>10^{-7}$
нейтральная	~7	$\sim 10^{-7}$
щелочная	>7	$<10^{-7}$

Существуют различные методы измерения рН. Приблизительно реакцию среды возможно определить при помощи специальных реактивов, *или индикаторов*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Наиболее распространёнными индикаторами являются: метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин. В следующих таблицах даны характеристики основных применяемых индикаторов:

Таблица 1. Кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы			
	$pK_a$	Интервал pH перехода окраски	Изменение окраски
Метилоранж	3,7	3,1-4,4	
Бромкрезоловый зеленый	4,7	3,8-5,4	
Метиловый красный (метилрот)	5,1	4,2-6,3	
Бромтимоловый голубой	7,0	6,0-7,6	
Феноловый красный	7,9	6,8-8,4	
Фенолфталеин	9,4	8,3-10,0	

Таблица 2. Важнейшие индикаторы

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	красный ( $pH < 3,1$ )	оранжевый ( $3,1 < pH < 4,4$ )	желтый ( $pH > 4,4$ )
Метиловый красный	красный ( $pH < 4,2$ )	оранжевый ( $4,2 < pH < 6,3$ )	желтый ( $pH > 6,3$ )
Фенолфталеин	бесцветный ( $pH < 8,0$ )	бледно-малиновый ( $8,0 < pH < 9,8$ )	малиновый ( $pH > 9,8$ )
Лакмус	красный ( $pH < 5,0$ )	оранжевый ( $5,0 < pH < 8,0$ )	желтый ( $pH > 8,0$ )

Для воды и разбавленных водных растворов при  $T = \text{const}$ :

$[H^+] \cdot [OH^-] = \text{const} = K_{H_2O}$ , где  $K_{H_2O}$  – ионное произведение воды.

При  $T = 298K$  ( $25^\circ C$ ) для чистой воды  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л, поэтому:

$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$  или  $p[H^+] + p[OH^-] = 14$ , т.е.  $p[H^+] = 14 - p[OH^-]$ .

Т.о. сумма водородного и гидроксильного показателей в водных растворах при  $25^\circ C$  равна 14.

При увеличении температуры значение ионного произведения воды возрастает (например, при  $100^\circ C$  оно достигает величины  $5,5 \cdot 10^{-13}$ ).

Однако следует учитывать, что каковой бы ни была величина реакции раствора ( $pH$ ), произведение концентраций  $[H^+] \cdot [OH^-]$  остаётся неизменным. Величина ионного произведения воды может измениться только при изменении температуры, но не при увеличении  $[H^+]$  или  $[OH^-]$ .

#### Контрольные вопросы

1. Что такое гидролиз соли. Что такое водородный показатель  $pH$ ?
2. Сколько существует видов гидролиза?
3. Что такое степень гидролиза и от чего она зависит?
4. Какие соли не гидролизуются?

# Лекция №11

## Окислительно-восстановительные реакции

**Цель:** Изучение окислительно-восстановительных реакций

### ПЛАН

1. Виды окислительно-восстановительных реакций.
2. Факторы, влияющие на ход окислительно-восстановительных реакций
3. Основные окислители и восстановители.

### Литература

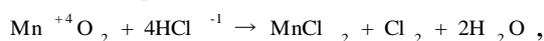
1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

### Основное содержание

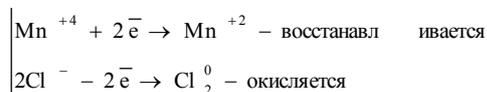
*Окислительно-восстановительными* называются химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов элементов. *Степень окисления* – это условный заряд атома в молекуле. Она вычисляется исходя из положения, что все связи между атомами ионные. Окислением называется процесс отдачи электронов, а восстановлением процесс принятия электронов. Окисление и восстановление взаимосвязаны. *Окислителем* называется вещество, атомы которого принимают электроны, при этом он восстанавливается. *Восстановителем* называется вещество, атомы которого отдают электроны, при этом он окисляется.

Все окислительно-восстановительные реакции классифицируют следующим образом:

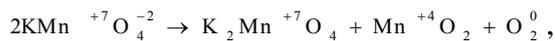
1. Межмолекулярные реакции. Это реакции, в которых окислитель и восстановитель являются различными веществами.



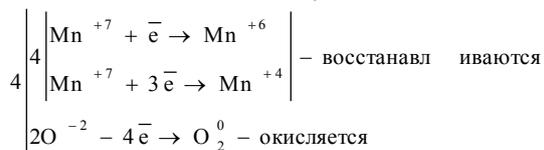
где  $\text{Mn}^{+4}$  – окислитель,  $\text{Cl}^{-1}$  – восстановитель.



2. Реакции внутримолекулярного окисления. Это реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов различных элементов одного и того же вещества.

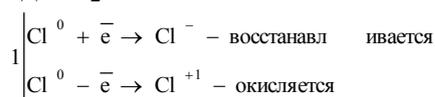


где  $\text{Mn}^{+7}$  – окислитель, а  $\text{O}^{-2}$  – восстановитель.



3. Реакции диспропорционирования. В этих реакциях и окислителем и восстановителем является элемент, находящийся в промежуточной степени окисления в составе одного и того же вещества.

$\text{Cl}_2^0 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KCl}^{-1} + \text{KCl}^{+1}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 где  $\text{Cl}_2^0$  – окислитель и восстановитель.



О возможности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные свойства можно судить по степени окисления элементов, выполняющих эти функции.

Элементы в своей высшей степени окисления проявляют только окислительные свойства, а в низшей степени окисления проявляют только восстановительные свойства. Элементы, имеющие промежуточную степень окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Основные окислители и восстановители приведены ниже.

Окислители	Схемы реакций
<i>Простые вещества:</i> Галогены $\text{Г}_2$	$\text{Г}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Г}^{-}$ (HG и их соли)
Кислород $\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ , оксиды и их производные)
Неметаллы (S,P,N <sub>2</sub> )	$\text{Э}^0 + z\bar{e} \rightarrow \text{Э}^{-z}$ ( $\text{ЭH}_n$ и их соли)
<i>Сложные вещества:</i> HCl, $\text{H}_2\text{SO}_4$ (разбавленные) и т. п. (кроме $\text{HNO}_3$ ).	$2\text{H}^{+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ конц.	$\text{S}^{+6} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+4}$ ( $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_3$ и её соли) $\text{S}^{+6} + 6\bar{e} \rightarrow \text{S}^0$ (S↓) $\text{S}^{+6} + 8\bar{e} \rightarrow \text{S}^{-2}$ ( $\text{H}_2\text{S}$ и её соли)
$\text{HNO}_3$ конц. $\text{HNO}_3$ разб.	$\text{N}^{+5} + \bar{e} \rightarrow \text{N}^{+4}$ ( $\text{NO}_2$ ) $\text{N}^{+5} + 2\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+3}$ ( $\text{N}_2\text{O}_3$ , $\text{HNO}_2$ и её соли) $\text{N}^{+5} + 3\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+2}$ (NO) $\text{N}^{+5} + 4\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+1}$ ( $\text{N}_2\text{O}$ ) $\text{N}^{+5} + 5\bar{e} \rightarrow \text{N}^0$ ( $\text{N}_2$ ) $\text{N}^{+5} + 8\bar{e} \rightarrow \text{N}^{-3}$ ( $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^{+}$ и соответствующие соли)
Окислители	Схемы реакций
$\text{KMnO}_4$	$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ (соли кислоты среды) pH < 7 $\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ ( $\text{MnO}_2$ ) pH = 7 $\text{Mn}^{+7} + \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ ( $\text{MnO}_4^{2-}$ - соль щелочи) pH > 7
$\left. \begin{matrix} \text{Na}_2\text{CrO}_4 \\ \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{matrix} \right\}$	$\text{Cr}^{+6} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$ $\text{Cr}^{+6} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$ (соли кислоты среды) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ $\text{CrO}_2^{-}$ (соль основания)
$\text{H}_2\text{O}_2$	$2\text{O}^{-1} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )
Катионы металлов высшей степени окисления ( $\text{Fe}^{+3}$ , $\text{Sn}^{+4}$ , и т. п.)	$\left. \begin{matrix} \text{Fe}^{+3} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+2} \\ \text{Sn}^{+4} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{+2} \\ \text{Sb}^{+5} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sb}^{+3} \end{matrix} \right\}$ оксиды, гидроксиды, соли.
Восстановители	Схемы реакций
<i>Простые вещества:</i> металлы (Me)	$\text{Me} - z\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{+z}$
$\text{H}_2$	$\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^{+}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )

<b>Неметаллы (S,C,P,N<sub>2</sub>,...)</b>	$P^0 - 5e^- \rightarrow P^{+5}$ ( $P_2O_5, H_3PO_4$ , и её соли). $C^0 - 4e^- \rightarrow C^{+4}$ ( $CO_2, H_2CO_3$ , и её соли). $C^0 - 2e^- \rightarrow C^{+2}$ (CO).
<b>H<sub>2</sub>S и её соли, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	$S^{-2} - 2e^- \rightarrow S^0$
<b>НГ и их соли</b>	$2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$
<b>Катионы металлов в низших степенях окисления (Fe<sup>+2</sup>, Sn<sup>+2</sup>, Sb<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup> и т.д.)</b>	$Fe^{+2} - e^- \rightarrow Fe^{+3}$ $Sn^{+2} - 2e^- \rightarrow Sn^{+4}$
	$Cr^{+3} - 3e^- \rightarrow Cr^{+6}$
	$Cr_2O_7^{2-}$ $CrO_4^{2-}$
	<p>оксиды, соли, гидроксиды .</p> <p>соответствующие соли</p>
<b>HNO<sub>2</sub> и её соли.</b>	$N^{+3} - 2e^- \rightarrow N^{+5}$ ( <b>HNO<sub>3</sub> или её соли</b> ).
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и её соли.</b>	$S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6}$ ( <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или её соли</b> ).
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	$2O^- - 2e^- \rightarrow O_2$

### Контрольные вопросы

1. Перечислите все виды химических реакций?
2. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
3. В чём разница окис.-восст. Реакций от других видов реакций?
4. Назовите виды окислительно-восстановительных реакций?
5. Какие окислители и восстановители вы знаете?

## Лекция №12

# ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель:** Дать знания студентам о электролизе растворов, законе Фарадея и о видах коррозии и методах её защиты.

### ПЛАН

1. Процесс электролиза.
2. Электролиз с растворимыми и нерастворимыми электродами.
3. Законы электролиза. Виды аккумуляторов.
4. Коррозия металлов и борьба с ней.

### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

### Основное содержание

Электролиз — это окислительно-восстановительный процесс идущий под влиянием электрического тока у растворов или расплавов электролита.

Здесь окислительно-восстановительный процесс идет принудительно, вследствие превращения электрической энергии в химическую энергию.

При прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита, положительные ионы раствора стремятся к отрицательному полюсу, а отрицательные ионы стремятся к положительному полюсу. В электродах ионы разряжаются превращаясь в нейтральные атомы.

По мере происхождения электронного тока через раствор или расплав электролита электроны переходят от анода к катоду. Появление избытка электронов на катоде и недостатка их на аноде вызывает упорядоченное движение ионов в растворе или расплаве. Избыточные электроны катода переходят положительно заряженным раствором электролита превращая их в нейтральные атомы отрицательно заряженные ионы электролита у анода, отдавая свои электроны аноду разряжаются. Таким образом, на катоде происходит процесс восстановления и на аноде процесс окисления.

Электроны с анода уходят во внешнюю цепь. В зависимости от природы анода источником этих электронов является сам анод или анионы из раствора или расплава, в этом случае анод нерастворимый. В качестве нерастворимого анода можно принять графит, Запятая, Au.

Электролиз водных растворов электролитов с нерастворимыми электродами.

При электролизе водных растворов электролитов действию тока не только подвергаются ионы электролита, но ионы H и OH воды, образовавшиеся при диссоциации.

Поэтому на катоде могут разрядиться два иона, положительных ион электролита и H иона. Какой из ионов разрядился, определяется положением металла в ряду напряжений, а также от концентрации ионов в растворе.

1. У катода ионы металла стоящие в ряду напряжения до Ал включительно в водном растворе разряжаться не могут, вместо них разряжаются ионы водорода от воды, т.е. электроны от катода принимает сама вода это объясняется тем, что разница между электродами потенциальна очень велика.

Литий, барий, К, Na, Приблизительно, Mg, Ал, MS, Цинк, Вишнево-красный, Fe, Cd, Co, Никель, Sn, H<sub>2</sub>, Cu, Ag, Гектограмм, Запятая, Au.

2. При электролизе раствор солей металлов состоящие от Ал до H<sub>2</sub> в ряду напряжения у катода разряжаются ионы этих металлов и частично разряжаются ионы H воды. Откуда видно что восстанавливаются ионы металлов более активных чем водород. Это связано с тем, что в водных растворах катионы электролита и ион H воды находятся в одинаковых условиях по отношению их концентрации.

3. При электролизе растворов солей металлов состоящих в ряду напряжения после H<sub>2</sub> у катода разряжаются только ионы этих металлов.

У анода — в первую очередь разряжаются ионы остатков без кислородных кислот так как они легко теряют свой заряд чем ион OH воды, а ионы остатков кислородных кислот не способны разряжаться у анода, а место них окисляются ионы OH воды.

### Электролиз водных растворов солей с растворимыми электродами.

В этом случае электролиза, закономерности, отличные в отношении катодного процесса при нерастворимом аноде, сохраняют свою силу.

Особенности анодного процесса заключается в том, что источником электроном является электрод, из которого сделан анод, т.е. анод растворяется и переходит в раствор в виде иона Me<sup>+n</sup>.

Например: разберем электролиз водного раствора CuSO<sub>4</sub> с медным анодом.



-К	Cu <sup>++</sup>	Cu <sup>++</sup> + 2e = медь процесс восстановления
+А	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cu - 2e = Cu <sup>++</sup> процесс окисления

В этом случае происходит перенос Cu с анода на катод.

-К / Cu<sup>++</sup> + OH<sup>-</sup> = ↓ Медь (O)<sub>2</sub> вторичный процесс

Электролиз с растворимым анодом широко используется для покрытия одних металлов другими.

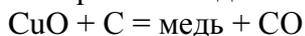
Например: при никелировании предмета — анодом служит Никель электрод, а катодом покрываемый предмет, в качестве электролита берут раствор соли никеля.

NiSO<sub>4</sub> с Никель анодом и Fe (покрывающим материалом) - катод.



-К	Никель ++	Никель ++ + 2e = Никель
+А	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	Никель - 2e = Никель ++

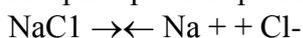
Покрытие одного металла с другим с помощью электролиза называется гальваностегией. Этим же методом пользуются при получении из черновой меди чистую медь.



Из черновой меди делают анод. В первую очередь с анода в раствор переходит Цинк, Sn.

Электролиз расплавов с нерастворимым электродом.

Металлы стоящие в ряду напряжения до Ал включительно получают электролизом расплавов их солей, т.к. самым сильным восстановителем является электрический ток.  
 Например: электролиз расплава NaCl.



-К	Na +	Na + + e = Na процесс восстановления
+А	Cl-	Cl--e = Замкнутый + Замкнутый = Cl <sub>2</sub> процесс окисления

Получение Na.

Na можно получить из NaCl и NaOH.  $T_{\text{пл}} \text{NaCl} = 805^{\circ} \text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} \text{NaOH} = 400^{\circ} \text{C}$

По  $T_{\text{пл}}$  выгодно использовать NaOH, но он является дорогим сырьем чем NaCl.



-К	Na +	Na + + e = Na
+А	O-	2OH--2e = 2H <sub>2</sub> O + O: O+O = O <sub>2</sub> ↑

Законы электролиза

Количественные стороны электролиза впервые были изучены английским физиком М. Фарадеем, который установил следующие законы.

1. Закон Фарадея.

Весовое количество выделяемого при электролизе вещества пропорционально количеству протекшего через раствор электричества и совершенно не зависит от других факторов.

2. Закон Фарадея

При пропускании равные количества электричества из различных химических соединений на электродах выделяются эквивалентные количества веществ.

Для выделения одного грамм-эквивалента любого вещества необходимо затратить 96500 кулон электричества.

Закон Фарадея можно выразить также следующим уравнением:

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

m - масса выделяемого вещества,  $\mathcal{E}$  - эквивалент вещества, F - число Фарадея, Q - количество электричества.

$$Q = J\tau \text{I-сила тока, A.}$$

$\tau$  - продолжительность электролиза, сек.

$$m = (\mathcal{E}J\tau) / F$$

Следующий опыт является наглядной иллюстрацией II закона Фарадея. Электрический ток, протекающий через растворы HCl, AgNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>. Растворы предварительно помещают в приборы, в которых по окончании опыта возможно определить количества выделявшегося веществ.

Электролит	HCl	AgNO <sub>3</sub>	CuSO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>
Валентность	H +	Ag +	Cu+2	Fe+3	Sn+4
Количество Выделявшегося катода металла, г.	1	107,9	31,8	18,67	29,7
у анода, г	35,5	8	8	8	35,5
Атомный вес металла, г.	1	107,9	63,5	56	118,7

Через некоторое время, когда у электродов находится достаточное количество продуктов электролиза прекращают пропускание тока и производят измерения. Оказывается, что за время, в течении которого из раствора HCl выделяется 1 г H<sub>2</sub>, те 1 г последнего, из

остальных растворов выделяются указанные количества металлов. Сопоставления количества выделявшегося у катода веществ с атомными весами показывают что вещества выделяются в количестве равной их эквивалентам к такому же результату приводит измерения количество веществ выделявшегося у анода. В 1 и 5 выделения по 35,5 г осмора, в 2, 3, 4, выделяется по 8 г кислорода.

Например: сколько выделится меди если через водный раствор

$\text{CuSO}_4$  пропускать ток силой 2а в течении 2 часа.

m-?

$$J = 2A$$

$$\tau = 2 \text{ час} = 7200 \text{сек}$$

$$F = 96500$$

$$m = (\mathcal{E} \tau J) / F$$

$$\mathcal{E} = (A/B) / V: \text{CuSO}_4 \rightarrow \leftarrow \text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{--}$$

$$m = (31,8 * 2 * 7200) / 96500 = 4,74 \text{ г.}$$

### Поляризация при электролизе.

Окислительные и восстановительные процессы, протекающие под действием электрического тока, могут вызвать существенные изменения электродов. Если вести электролиз воды раствор  $\text{CuCl}_2$  с нерастворенным электродом.

$\text{Cu} / \text{CuCl}_2 / \text{Cl}_2$  (Запятая)

Хлор адсорбируется на поверхности электрода Запятая и образуется слой Замкнутый Таким образом раствор  $\text{CuCl}_2$  будет непосредственно соприкасаться не с пластиной а Са и Замкнутый.

Если теперь удалить источник тока и соединить внешней цепью через гальванометр концы электродов, то гальванометр покажет наличие в цепи электрического тока — тока электрохимической поляризации, его направление окажется обратным тому которое давал источник тока. ЭДС образовавшегося гальванического элемента равна разности потенциалов электродов.

Медь /  $\text{CuCl}_2$  /  $\text{Cl}_2$  (Запятая)

$$\mathcal{E}_{\text{Cl}_2 / \text{замкнутый}} = + 1,36 \quad \mathcal{E}_{\text{Медь}^{++} / \text{медь}} = 0,34$$

Если исходить из нормальных электродных потенциалов,

$$\text{то } \mathcal{E}_{\text{ДС}} = \mathcal{E}_{\text{Cl}_2 / \text{замкнутый}} - \mathcal{E}_{\text{Медь}^{++} / \text{медь}} = 1,02$$

и это ток поляризации препятствует электролизу. Чтобы электролиз продолжал идти с нужной интенсивностью, к электродам надо прикладывать напряжение источника тока несколько выше, чем ЭДС тока поляризации.

Наименьшая разность потенциалов, необходимая для непрерывного электролиза, называется потенциалом разложения.

Потенциал разложения электролита всегда больше чем ЭДС поляризации.

Разность между потенциалом разложения и ЭДС поляризации называется перенапряжением.

Перенапряжение зависит от следующих факторов:

1. от материала, из которого сделаны электроды;
2. от состояния поверхности электродов;
3. от агрегатного состояния веществ, выделившихся на; электродах;
4. от плотности тока и от температуры раствора.

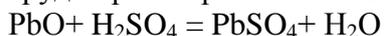
### Аккумуляторы

Введение поляризации электродов используется на практике в приборах, служащих для накопления химической энергии, легко превращаемой в нужный момент в электрическую энергию. Такие приборы называются аккумуляторами.

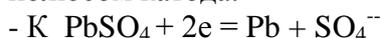
Аккумуляторы различаются между собой химической природой электродов и электролита, а также конструкцией. Практическое применение имеют главным образом кислотные и щелочные аккумуляторы.

### Кислотные (свинцовые) аккумуляторы.

Свинцовый аккумулятор состоит из решетчатых свинцовых пластин, заполненных пастой из окиси свинца  $PbO$  и погруженных в 25 - 30% раствор  $H_2SO_4$ . В результате взаимодействия  $PbO$  с раствором  $H_2SO_4$  на поверхности  $Pb$  пластины образуется слой трудно растворимого  $PbSO_4$ .

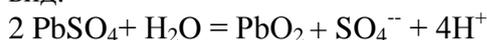


Чтобы зарядить аккумулятор, т.е. накопить в нем химическую энергию, надо одну из его свинцовых пластин соединить с отрицательным, а другую с положительным полюсом источника тока. Происходящие при этом реакции можно выразить отрицательным полюсом катода.



Как видно из уравнения на отрицательном полюсе ионы присоединяя по два электрона, превращается в металлический. На положительном полюсе окислительный процесс приводит к превращению  $PbO_2$ .

Если сложить эти реакции, то общее выражение процесса примет вид.

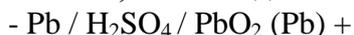


При заряде аккумулятора в реакцию вступает вода и образуется кислота.

Аккумуляторы заряжают до тех пор пока не начнется электролиз воды с энергичным выделением водорода на катоде и кислорода на аноде.

Итак при заряде аккумулятора электроды становятся химически различными и между ними появляется разность потенциалов.

Электрическая схема характеризующая полученных гальванический элемент, имеет вид.



Если соединить пластину заряженного аккумулятора проводником, то от пластины покрытой свинцом к пластине покрытой  $PbO_2$  будут перемещаться электроны, т.е. появляется электрический ток, аккумулятор работает как гальванический элемент. На его электродах происходят следующие реакции.



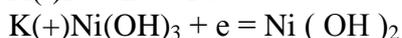
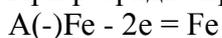
При разрядке расходуется  $H_2SO_4$  и концентрация  $H_2SO_4$  в растворе уменьшается. Уменьшение концентрация кислоты служит показателем степени разряженности аккумулятора.

ЭДС свинцового аккумулятора немного больше 2 В.

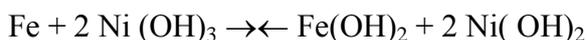
Щелочные аккумуляторы.

Из щелочных аккумуляторов наибольшее практическое применение нашли Fe - Ni, Cd - Ni, Ag - Zn аккумуляторы. В заряженном Fe - Ni аккумуляторе активной массой отрицательного электрода является порошкообразное железо, спрессованное с небольшим количеством окиси ртути, активная масса положительного электрода –  $Ni(OH)_3$  с небольшой примесью графита. электролитом служит 23 % KOH.

При разрядке происходят следующие процессы



реакции протекающие при зарядке имеют обратное явление и общее уравнение заряд и разряд имеет общий вид



ЭДС такого аккумулятора около 1,2 в.

Серебряно — цинковый аккумулятор  
схема этого аккумулятора следующая

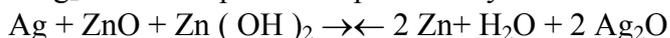


Ag - Zn аккумуляторы значительно превосходят рассмотренные выше кислотные и щелочные аккумуляторы по удельной энергии и удельной мощности.

Эти аккумуляторы отличаются весьма небольшим саморазрядом и возможностью использования их в широком интервале температуры – от 30 до 70 градусов Цельсия.

Использовать их в широком интервале температуры от - 30 до + 70 с.

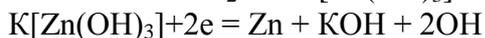
В нем отрицательный электрод представляет собой прессованную смесь ZnO с порошком Zn, а положительный электрод представляет собой каркас из Ag проволоки спрессованной с Ag<sub>2</sub>O . Раствором электролита служит 39% KOH 1мл раствора ZnO .



При заряде



оксид цинка превращается в цинковую губку.



ЭДС=1,856

### КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.

Большинство металлов, приходя в соприкосновение с окружающей средой, подвергаются с поверхности разрушению. Причиной этого является химическое взаимодействие металлов с находящимися в воздухе газами, с водой и растворенными в ней веществами. При этом в результате окислительных процессов образуются вещества, обладающие свойствами, резко отличающимися от свойств исходного металла.

Всякий процесс химического разрушения металлов под действием окружающей среды называется коррозией.

Различают несколько форм проявления коррозии. Наиболее часто встречаются равномерная, местная и межкристаллитная.

Из них наиболее опасно межкристаллитная коррозия, она распространяется между кристаллитами, и может незаметно привести к поражению конструкции на большую глубину.

По механизму химических процессов различают два вида коррозии химическая и электрохимическая.

1. Химическая коррозия - это разрушение металла без возникновения в системе электрического тока (при непосредственном соприкосновении металла с окислителем).

Химическая коррозия подразделяется на:

а) газовая коррозия вызывается под воздействием сухих газов. H: O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и др.

Она наблюдается в основном при высокотемпературной обработке металлов, в двигателях внутреннего сгорания и т.д.

б) жидкостная химическая коррозия - протекает под действием органических жидкостей без участия воды: производная нефти, бензин, крезол, бензол, толуол и др.

в) электрохимическая коррозия-это разрушения металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока.

Электрохимическая коррозия подразделяется на:

1. Атмосферная.

2. Почвенная.

### 3. Коррозия под действием блуждающих токов.

Также как для работы гальванического элемента для гальвано-коррозии необходимо наличие двух различных электродов и раствора электролита. Из этого можно утверждать, что чистые металлы теоретически вообще не должны подвергаться электрохимической коррозии. Если, например, рассмотреть коррозию железа с включением меди во влажном воздухе(Fe+Cu) при этом образуется гальванический элемент

A - Fe/H<sub>2</sub>O/Cu + K

Fe - анод, Си - катод, и в результате корродируется.

Fe-2e=Fe

Эти электроны Fe<sup>2+</sup> на

поверхности Си(катоде) восстанавливают кислород воздуха

O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 4e = 4OH

Fe<sup>2+</sup> + OH<sup>-</sup> = Fe(OH)<sub>2</sub>,

Железо во влажном воздухе быстро переходит в 3-х ионное железо.

4Fe(OH)<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = 4Fe(OH)<sub>3</sub>

Из этого примера видно, что при образовании

гальванического элемента корродируется более активный металл.

Участок поверхности, с которой переходят ионы в раствор, т. е. где металл корродирует, называется анодом, участок, на котором разряжаются катионы электролита, называется катодом.

Характер катодных процессов при коррозии определяется веществами, имеющимися в растворе. При сильно кислой среде восстанавливаются ионн-водороды:

2 H<sup>+</sup> + 2 C = H<sub>2</sub>.

В атмосферной коррозии рН среды близка к нейтральной, и поэтому на катоде восстанавливается растворённый в воде кислород.

O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 4e = 4OH

Пластину чистого цинка погрузить в разбавленный раствор кислоты, то выделение водорода, действительно, почти не наблюдается. Отсутствие реакции можно объяснить тем что, ионы цинка, начинающие переходить в раствор, создают у поверхности пластины слой положительно заряженных гидрированных ионов.

Это слой является барьером, который препятствует ионам водорода подходить в плотную к цинковой пластине и получать от неё электроны и растворение цинка прекращается. Если коснуться к поверхности цинка каким то менее активным металлом (Cu) как в следствии образования гальванического элемента

A-Zn / K-TA / Cu+K

начинается энергичное выделение водорода на поверхности менее активного метала

Zn-2e = Zn<sup>++</sup>

Эти электроны переходя к Си ликвидируют у. поверхности Си защитный барьер из её ионов, и ионн водорода беспрепятственно восстанавливаются

Металлы стоящие в ряду напряжения левее легко подвергаются коррозии. Чистые металлы, также Au, Ag, Pt, не корродируются. А следующие металлы: Mg, Al, Cu, Cr, Ni, при коррозии образуют плотную защитную окисную плёнку, что препятствует дальнейшей коррозии.

Почвенная коррозия-этот тип коррозии является сложной разновидностью коррозии металлов в почве. Здесь играют роль химические и физические свойства почв. Коррозия в этом случаи зависит от следующих факторов

1. Влажности и среды почвы.
2. От электро и воздухо проницаемости почвы.
3. От электродного потенциала металла в контакте с почвой и др.

Коррозия под действием блуждающих токов.

Большую роль в процессах подземной коррозии играют блуждающие токи (токи посторонних источников)

В зоне К вблизи рельса восстанавливается кислород, растворенный во влаге грунта. В результате создается избыток ионов  $\text{OH}^-$ .

Наличие этих ионов смещает равновесие, имеющееся у поверхности

подземного металла, провода. Связывание ионов с ионами приводит к появлению в данном месте трубы повышенной концентрации избыточных электронов. Эти электроны начинают помещаться вдоль трубы. Одновременно на рельсе в зоне А протекает окислительный процесс. Металлы рельса разрушаются. Ионы металла переходят во влагу грунта. Этому способствуют ионы  $\text{OH}^-$ , образующиеся у поверхности трубы в зоне А под влиянием электронов, перешедших сюда из зоны К. Таким образом в зоне К корродирует подземная труба, в зоне А - рельс.

### **Методы защиты металлов от коррозии.**

Исходя из того, что наиболее распространенной является электрохимическая коррозия, различные методы защиты учитывают прежде всего этот тип коррозии.

Способы защиты металлов от коррозии многообразны, остановимся только на основных.

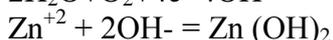
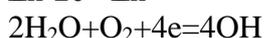
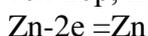
1. Изоляция металла от коррозионной среды.

Этот метод заключается в изоляции защищаемого металла от влаги, т.к. в отсутствии ее не возникает гальванический элемент, а значит и не будет коррозии.

Изолирующие покрытия могут быть самыми разнообразными: покрытия металлов с неметаллическими веществами, т.е. маслом, лаком, красками.

2. Покрытие металлов с металлами. Различают два вида металлических покрытий, катодное и анодное. Примером анодного покрытия может служить покрытие Fe с Zn. В этом случае защищающий металл Zn более активен, чем защищаемый Fe.

При нарушении целостности покрытия при доступе влаги возникает гальванический элемент  $\text{A-Zn/H}_2\text{O} + \text{O}_2/\text{Fe}$ , в котором анод Zn разрушается, а катод — железо остается до тех пор, пока не будет разрушен весь защитный слой



Однако защиту иначе называют протекторной защитой, т.е. протектор является анодом. Этот метод защиты применяется, например, для защиты от коррозии лопастей турбин подводных частей корабля в большинстве случаев в качестве протекторов применяет Zn.

Катодная защита. Покрытие из менее активного металла называется катодным. В этом случае при нарушении целостности покрытия усиленно корродирует защищаемый металл.

### **Контрольные вопросы.**

1. Какой процесс происходит на катоде и на аноде во время электролиза?
2. Какие вы знаете электроды?
3. Назовите виды аккумуляторов.
4. Что такое химическая коррозия? Виды коррозии?
5. Как надо бороться с коррозией?

## Лекция 13.

# ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА I – II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

**Цель:** Научить студентов общим свойствам металлов, (физико-химическим свойствам).

### ПЛАН:

Общие свойства металлов.  
Физические свойства металлов I – II группы.  
Химические свойства металлов I – II группы.  
Получение и применение металлов.

### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

### Основное содержание

Большинство (около 80%) химических элементов является металлами. Если посмотреть периодическую систему элементов по все элементы I, II, III, VIII группы, а также элементы побочной подгруппы IV, V, VI, VII группы являются металлами. Все металлы, кроме ртути представляют собой при обычной температуре твердые кристаллические вещества. Они обладают рядом характерных физических свойств. Металлы хорошие проводники тепла и электричества, причем с повышением температуры их электропроводность уменьшается, за счет колебания электро-нейтральных и ионизированных атомов металла в кристаллической решетки, и тем самым оказывают сопротивление движению свободных электронов.

### Металлы

В технике и в быту, слово *металлы* обозначает определенный вид материалов, предназначенных для изготовления самых разнообразных предметов, от монет и посуды до электрических проводов и оружия. Тысячи всевозможных металлических материалов производятся одной из самых мощных отраслей современной промышленности – *металлургией*. Все эти материалы схожи по внешнему виду и ряду физических свойств. Их внешний вид, и свойства обусловлены тем, что они состоят из химических элементов, атомы которых соединены между собой металлической химической связью. Эти элементы называются тем же словом - *металлы*.

В химии, смысл слова *металл* не вполне совпадает с его обычным значением. В химии оно обозначает:

- большую группу химических элементов с определенным расположением в периодической системе и с похожими свойствами;
- простые вещества, которые соответствуют этим элементам

*Пример.* В химии, слово *железо* обозначает химический элемент № 26 со следующими свойствами:

этот элемент существует в виде нескольких изотопов со средней атомной массой 55,847 а. е. м.;

атом этого элемента содержит 26 электронов, в том числе, 8 валентных;

атомы железа соединяются между собой в кристаллы путем образования делокализованной многоэлектронной химической связи (металлической связи);

атомы железа соединяются с атомами других элементов, при этом их степень окисления либо не изменяется (металлы), либо увеличивается (неметаллы), т. е., железо проявляет свойства восстановителя;

в водный раствор атомы железа переходят в виде гидратированных простых катионов  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ .

Первые два из указанных выше свойств, а также ряд других, специфичны для железа; а три последних – характерны для всех металлов.

В технике, смысл слова *железо* связан с практическим применением этого металла и ассоциируется, в основном, с физическими свойствами железа как простого вещества:

а) пластичный и тягучий материал, пригодный для изготовления жести, гвоздей и др. предметов;

б) основной компонент множества сплавов;

в) магнитный материал;

г) материал, имеющий высокую электропроводность и теплопроводность;

д) материал, способный отражать электромагнитные волны в широком диапазоне частот, в т. ч., световые волны, и т. д.

Все перечисленные физические свойства железа и все химические свойства предопределены двумя основными факторами, имеющими химическую природу:

строением атома железа;

характером химической связи между атомами.

Подавляющее большинство химических элементов – это металлы; в периодической таблице их более 80. Сходство свойств различных металлов является следствием сходного строения их атомов и одинаковым характером химической связи между атомами. Второй фактор, т. е., существование между атомами металлической химической связи, является необходимым условием таких неотъемлемых свойств любого металла, как пластичность, электропроводность, теплопроводность, металлический блеск. Отсутствие металлической связи делает невозможными эти свойства.

*Пример.* Элемент № 50, олово, имеет три аллотропные кристаллические формы,  $\alpha$  -,  $\beta$  - и  $\gamma$  - олово, устойчивые, соответственно, при низкой, обычной и высокой температуре. В кристаллах  $\alpha$  - олова, атомы соединены ковалентными неполярными связями, - это хрупкое вещество серого цвета, с низкой электропроводностью; в кристаллах  $\beta$  - олова и  $\gamma$  - олова, существует делокализованная металлическая химическая связь, - эти вещества имеют все физические свойства, характерные для металлов, - блестящие, очень пластичные, с высокой электро – и теплопроводностью.

Общие свойства металлов

В приведенных выше примерах железа и олова, имеется набор свойств, которые позволяют отнести их к металлам. Эти отличительные свойства (и химические, и физические) являются характерными не только для этих двух, но для всех металлов без исключения.

**Физические свойства.** Металлы (как вещества) являются хорошими проводниками тепла и электричества, ковкими и тягучими; они имеют высокую отражательную способность и своеобразный металлический блеск.

Атомы металлов обычно имеют низкие величины энергии ионизации и сродства к электрону, а поэтому и низкую электроотрицательность.

**Химические свойства.** Отличительные свойства металлов :

- способность образовывать одноатомные катионы;  
- способность простых веществ в окислительно-восстановительных реакциях всегда быть восстановителями и никогда – окислителями.  
особый вид химической связи, который называется металлической связью.

В соответствии со своим электронным строением, металлы делятся на: - s-металлы (типичные элементы первой и второй периодических групп); - p-металлы (которые принадлежат к главным подгруппам групп III – VI);  
переходные металлы ( d – металлы и f-металлы)

Технические свойства. В прикладных и технических науках металл характеризуется набором параметров. Эти параметры количественно описывают его свойства, важные для того или иного применения. Наиболее важные *механические и термические* свойства - это прочность, твердость, пластичность, температура плавления, температура кипения и теплопроводность.

Важными *электрическими свойствами* являются электропроводность, контактная разность потенциалов, работа выхода электронов и др.

Механические свойства зависят от энергии межатомных связей в металле, а также и от некоторых других особенностей: примесей, дефектов кристаллической решетки, микротрещин и т. д. Чистые образцы бездефектных кристаллов имеют наиболее ценные качества.

Теплопроводность и электропроводность металла связаны между собой, потому что обе зависят от концентрации и подвижности валентных электронов металла (эти электроны обычно называются электронами проводимости).

#### *Получение и очистка металлов*

В земной коре большинство металлов, за исключением благородных металлов, находятся в виде соединений с другими элементами. Горные породы, содержащие данный металл, называются *рудами* этого металла. В руде, металл содержится в виде одного из своих *минералов* (самородного металла или природного химического соединения). При добыче металла, сначала ценный минерал отделяют от окружающей породы, а затем перерабатывают его для получения металла в чистом виде.

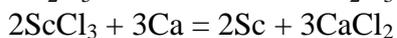
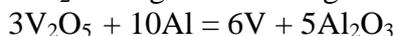
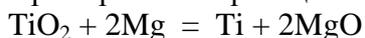
Минералы могут быть оксидами ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ), гидроксидами ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ), сульфидами ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ), карбонатами ( $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ), фосфатами ( $\text{CePO}_4$ ), силикатами ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), хлоридами ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), и т. д.

Отрасль промышленности для производства металлов из руд называется металлургией. Каждый металл, а часто и каждая руда этого металла, требует разработки специальной технологии для его извлечения.

Существует несколько групп методов, которые используются в настоящее время в металлургии. Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки, но все эти методы основаны на той или иной окислительно-восстановительной реакции, при этом металл получается путем восстановления руды.

Металлотермические методы. Металлотермические методы – это методы, в которых один металл восстанавливается другим, более активным, металлом или кремнием. Активные металлы (такие, как алюминий, магний, кальций и натрий) используют для получения более ценных металлов (таких, как хром, титан, цирконий и т.д). Металлотермическими методами перерабатывают такие руды, как оксиды, галогениды (фториды, хлориды, бромиды, йодиды) и некоторые другие соли.

Примеры таких реакций:



Металл, который получили таким образом, требует дополнительной очистки и переплавки.

Восстановление металлов углеродом и водородом (пирометаллургия). Эти методы применяются для получения металлов средней и низкой активности (таких, как железо, цинк, медь и т. д.) при высокой температуре.

Эти методы нельзя применять, если нужно получить активные металлы (такие, как алюминий, щелочные и щелочноземельные металлы, лантаноиды и актиноиды).

Некоторые тугоплавкие металлы (W, Mo, Cr и Ni) не могут быть получены с помощью углерода, т. к. они не восстанавливаются углеродом, а образуют огнеупорные карбиды (карбиды с высокой температурой плавления). Поэтому, для восстановления вольфрама и молибдена используют водород. Хром, никель, марганец и многие другие металлы используют, главным образом, для получения специальных сортов стали; поэтому большую их часть получают одновременно с железом в виде углеродистых сплавов, называемых *феррохром*, *ферромарганец*, *феррованадий*, и т. д. Получаемая при дальнейшем сплавлении примесь карбида железа  $Fe_3C$ , при определенном содержании, улучшает качество получаемого металла.

Электрметаллургия. Плавка в электрической печи позволяет полностью контролировать состав металла. Прямое нагревание печи электрическим током не вызывает никаких новых реакций. Это часто используется для того, чтобы исключить контакт металла с кислородом или с избытком углерода.

Электролиз. Любой металл, который имеет устойчивую соль, можно получить при электролизе этой соли в расплавленном состоянии. Этим методом обычно получают щелочные металлы, щелочноземельные металлы, алюминий и лантаноиды. Металлы, которые получают с помощью электролиза, не требуют дополнительной очистки.

Некоторые менее активные металлы (Cu, Ni, Zn) можно получить (либо очистить) при помощи электролиза из растворов их солей.

Очистка металлов. Существуют различные способы очистки металлов.

*Химическую очистку исходных материалов* применяют на первом этапе переработки сырья. Реагенты подвергают тщательной обработке, чтобы удалить (убрать) даже следы примесей. Это делают перед тем, как начать восстановление нужного металла, чтобы в результате получить металл высшей степени чистоты.

*Перекристаллизацию* расплавленного металла делают при электронно-лучевой переплавке; при этом, для извлечения примесей используют *флюсы* и *шлаки*. Затем монокристалл металла получают его медленным вытягиванием из расплавленного металла

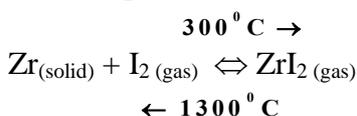
*Зонная плавка* дает чрезвычайно чистые материалы, особенно полупроводники (такие как германий и кремний). Их используют для изготовления интегральных схем (чипов). Цилиндрический кристалл кремния ставят вертикально, а вокруг него помещают узкий кольцевой нагреватель. Нагреватель расплавляет тонкий слой кристалла и медленно движется вниз.

Когда нагреватель движется вниз, примеси растворяются в узкой расплавленной зоне и движутся вместе с ним, при этом кристалл становится чище. Это повторяют несколько раз, после этого кристалл кремния содержит менее  $10^{-7}$  части посторонних атомов.

*Вакуумная перегонка* применяется, чтобы отделить металлы от нелетучих солей; для этого используют разницу в их температурах кипения. Аппарат состоит из двух вакуумных камер, одной горячей и другой холодной. Очищенный металл собирается в холодной камере, а примеси остаются в горячей.

*Транспортные реакции.* В этом методе используют летучее неустойчивое соединение. Металл переносится из более холодной части печи в более горячую часть. В холодной части металл умеренно нагревается, чтобы получить соединение; в горячей части это соединение разлагается и выделяет при этом чистый металл.

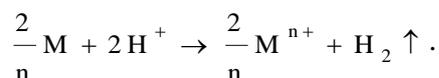
*Пример.* Образец неочищенного циркония вместе с кристаллами йода помещается в вакуумную печь и нагревается. При  $T \approx 300^\circ \text{C}$  образуется летучее соединение,  $\text{ZrI}_2$ ; Пары  $\text{ZrI}_2$  заполняют весь объем печи. Горячей частью является циркониевая проволока, нагретая электрическим током до  $1300^\circ \text{C}$ . Эта температура достаточна, чтобы разложить  $\text{ZrI}_2$  на простые вещества.. Таким образом осуществляется обратимая реакция



Результат этой реакции - перенос и накопление чистого циркония на проволоке. Примеси остаются на месте.

*Взаимодействие металлов с кислотами, щелочами и водой*

При стандартных условиях любой металл, который стоит в ряду напряжений до водорода ( $\varphi_{298}^0 < 0$ ) может реагировать с любой сильной кислотой. Общее уравнение такой реакции таково:

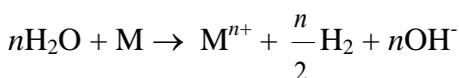


Кроме того, некоторые кислородные кислоты имеют анионы – окислители, которые могут восстанавливаться металлом по общему уравнению

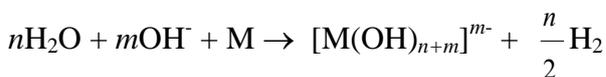


Однако на практике некоторые активные металлы не могут вступить в реакцию; причина этого имеет кинетическую природу. Чаще всего на поверхности металла образуется тонкая пленка оксида или соли; она изолирует металл от кислоты и таким образом останавливает реакцию.

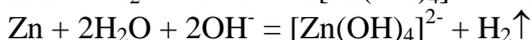
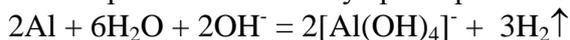
Реакции металлов с водой и щелочами можно описать похожими уравнениями:



или



Некоторые металлы могут реагировать с растворами щелочей; это амфотерные металлы:



*Кислородные кислоты с анионами* - окислителями ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , etc.) могут растворять многие металлы, если на их поверхности не образуется защитная пленка из оксида или соли. Как правило, возможно несколько путей, чтобы восстановить оксоанион. По какому пути пойдет реакция, зависит от концентрации кислоты и температуры. Часто, две или более реакций происходят одновременно.

*Например*, азотную кислоту можно восстановить до  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , или  $\text{NH}_4^+$ ; серную кислоту – до  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$ , или  $\text{H}_2\text{S}$ . При этом металл обычно окисляется до своей высшей степени окисления.

При восстановлении оксоанионов обычно выполняется правило: чем выше концентрация кислоты, тем больше вероятность, что образуется слабовосстановленный продукт ( $\text{NO}_2$  или  $\text{SO}_2$ ). Наоборот, для активных металлов и разбавленных кислот более вероятно глубокое восстановление оксоаниона. (до  $\text{NH}_4^+$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ).

*Пример.* Напишите наиболее вероятные реакции между (а) разбавленной азотной кислотой и цинком, (б) разбавленной азотной кислотой и медью.

*Решение.* (а) Цинк – активный металл; с разбавленной  $\text{HNO}_3$  он должен давать продукты глубокого восстановления ( $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_4^+$ ):



(б) Медь – малоактивный металл. Она может иметь две степени окисления (+1 и +2). С разбавленной  $\text{HNO}_3$  наиболее вероятно будет получить высшую степень окисления металла  $\text{Cu}^{2+}$  и умеренно восстановленную форму для кислоты,  $\text{NO}$ :



Металлы главных подгрупп (s – и p – металлы)

В традиционной (короткопериодной) форме периодическая таблица включает восемь групп, каждая группа состоит из двух подгрупп. Большие подгруппы содержат пять или шесть элементов и называются главными подгруппами (А – подгруппами или подгруппами типичных элементов). Элементы главных подгрупп относятся либо к s-, либо к p-элементам. Все они показаны в Таблице 8.1. Металлами являются элементы, расположенные в заштрихованных клетках, все они расположены в нижней левой части таблицы.

Таблица 8.1. Элементы главных подгрупп

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

### *Щелочные и щелочноземельные металлы*

Элементы подгрупп IA и IIA периодической таблицы имеют общие названия: *щелочные металлы* и *щелочноземельными металлами*. Все щелочные металлы представляют собой очень мягкие металлы с низкой плотностью и низкой температурой плавления. Щелочные металлы имеют такие свойства потому, что их атомы имеют большие размеры (если сравнить с другими элементами).

Щелочноземельные металлы имеют бóльшую твёрдость, бóльшую плотность и более высокую температуру плавления, чем щелочные металлы; их атомы имеют меньшие размеры.

Свойства щелочных и щелочноземельных металлов (а также их соединений) во многом похожи, но более ярко эти свойства проявляются у щелочных металлов. Это отличие объясняется тем, щелочноземельные металлы имеют меньшие размеры атомов и в каждом атоме дополнительный валентный электрон.

Поэтому химическая связь между атомами щелочноземельных металлов становится более прочной, а их кристаллическая решетка – более жесткой, чем у щелочных металлов. Некоторые свойства щелочных и щелочноземельных металлов показаны в Таблице 8.2:

Таблица 8.2. Некоторые свойства щелочных и щелочноземельных металлов

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
Валентные электроны	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Температура плавления, °C	180	98	64	39	29
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	0,54	0,97	0,86	1,50	1,90
Энергия ионизации, кДж·моль <sup>-1</sup>	520	496	419	403	376
Окислительно-восстановительный потенциал, В	-3,04	-2,71	-2,92	-2,92	-2,93
Металл	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Валентные электроны	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Температура плавления, °C	1280	651	851	800	850
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	1,86	1,75	1,55	2,60	3,60
Энергия ионизации, кДж·моль <sup>-1</sup>	899	738	590	549	503
Окислительно-восстановительный потенциал, В	-1,69	-2,37	-2,87	-2,89	-2,91

\* Традиционно, щелочноземельными металлами назывались лишь Ca, Sr и Ba, однако, в настоящее время, название *щелочноземельные* распространяется на все металлы ПА подгруппы.

Во всех своих соединениях щелочные металлы имеют валентность I. Щелочноземельные металлы всегда двухвалентны.

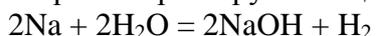
За исключением бериллия и магния, все щелочные и щелочноземельные металлы имеют растворимые в воде гидроксиды, которые называются щелочами.

Все щелочные и щелочноземельные металлы - сильные восстановители, так как имеют очень низкие окислительно-восстановительные потенциалы.

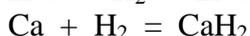
Литий имеет самый низкий потенциал, потому что ион  $\text{Li}^+$  - самый маленький по размерам и поэтому имеет самую большую энергию гидратации в водном растворе.

*Химические реакции щелочных и щелочноземельных металлов*

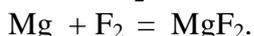
Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb и Cs), а также кальций, стронций и барий (Ca, Sr, Ba) энергично реагируют с водой и дают при этом водород и растворы щелочей:



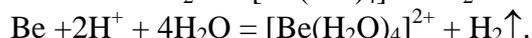
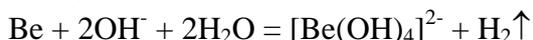
Все щелочные и щелочноземельные металлы могут реагировать с водородом и образовывать гидриды:



и с галогенами, образуя галогениды:



Бериллий является амфотерным металлом, он может реагировать и со щелочами, и с кислотами:



Щелочные и щелочноземельные металлы могут также реагировать со всеми неметаллами, за исключением инертных газов.

*Применение щелочных и щелочноземельных металлов и их соединений*

Большинство щелочных и щелочноземельных металлов не могут использоваться как конструкционные материалы, потому что имеют большую мягкость и высокую химическую активность.

Но литий, бериллий и магний используются как компоненты сплавов с другими металлами, особенно в легких сплавах для самолетов и космических аппаратов.

Электропроводность меди повышается, если добавить к ней литий в количестве ~ 1%; если добавить литий к алюминию, это повышает его коррозионную стойкость.

Расплавленный натрий (так как имеет высокую теплопроводность) используется для охлаждения ядерных реакторов, а также в выпускных клапанах автомобильных двигателей.

Рубидий и цезий используют, чтобы производить фотоэлементы, потому что, когда свет падает на их поверхность, они испускают большое количество электронов.

Многие соединения щелочных металлов (особенно натрия и калия) широко используются в промышленности. Гидроксид натрия (каустическая сода) и гидроксид калия используют, чтобы делать бумагу, мыло, красители, пигменты, смазочные материалы и многие другие продукты.

Использование бериллия ограничено, так как он имеет высокую токсичность и высокую стоимость. Чистый бериллий прозрачен для нейтронов и рентгеновских лучей; поэтому он используется для окон в источниках нейтронов и в рентгеновских трубках. Сплавы бериллия с медью (бериллиевые бронзы) имеют очень высокую твердость и упругость. Их используют, чтобы изготавливать специальные инструменты, которые не создают



## Лекция 14.

### **d – ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СВОЙСТВА**

Цель: Изучить все свойства d – элементов и их соединений.

#### **ПЛАН:**

1. Физические свойства d - металлов.
2. d - металлы IV группы.
3. d - металлы I группы.
4. d - металлы II групп.

#### **Литература**

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### **Основное содержание**

d – элементы

Все переходные элементы являются металлами. Наиболее важны d-металлы, потому что их широко используют как конструкционные материалы.. Их температуры плавления, плотности и окислительно-восстановительные потенциалы даны в Таблице 8.6..

Плотность переходных металлов повышается от скандия  $3,0 \text{ гсм}^{-3}$  (он имеет самую низкую плотность), до осмия  $22,6 \text{ гсм}^{-3}$  (его плотность самая высокая). Высокая плотность - это результат больших атомных масс, маленьких атомных радиусов, d- и f-сжатия (см. ниже), и плотной упаковки атомов в кристалле.

Таблица 8.6. Некоторые свойства d - металлов

<i>Металл</i>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$T_{\text{плавл}}^{\circ\text{C}}$	1540	1680	1920	1900	1250	1540	1490	1450	1080	419
$\rho, \text{гсм}^{-3}$	3,0	4,5	6,1	7,2	7,3	7,9	8,9	8,9	8,9	7,1
$\varphi^{\circ}, \text{В}$	-2,08	-1,63	-1,2	-0,74	-1,18	-0,45	-0,28	-0,26	+0,34	-0,76
<i>Металл</i>	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$T_{\text{плавл}}^{\circ\text{C}}$	1510	1850	2420	2620	2140	2400	1960	1550	961	321
$\rho, \text{гсм}^{-3}$	4,5	6,5	8,6	10,2	11,5	12,5	12,4	12,0	10,5	8,8
$\varphi^{\circ}, \text{В}$	-2,37	-1,50	-0,65	-0,20	+0,4	+0,5	+0,6	+1,2	+0,80	-0,40
<i>Металл</i>	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$T_{\text{плавл}}^{\circ\text{C}}$	920	2000	3000	3390	3170	2700	2440	1770	1060	-39
$\rho, \text{гсм}^{-3}$	6,2	13,3	16,6	19,4	21,0	22,6	22,6	22,4	19,3	13,6
$\varphi^{\circ}, \text{В}$	-2,52	-1,7	-0,81	-0,12	-0,25	+0,9	+1,0	+1,2	+1,7	+0,80

#### **Валентность и степени окисления**

В переходных металлах валентными являются внешние  $ns^2$  – электроны и электроны неполных внутренних подуровней  $(n-1)d$  или  $(n-2)f$ . Электроны  $ns^2$  – подуровней первыми удаляются при ионизации атомов. Поэтому степень окисления +2 характерна почти для всех переходных металлов. При этом образуются ионные соединения (соли, гидроксиды и др.). Третий электрон обычно также легко удаляется, и это дает уже трехвалентный катион. Более высокие степени окисления ( $\omega = +4, +5$ , и т. д.) встречаются в соединениях с ковалентными химическими связями. Внутренние валентные электроны (d- и f-электроны) могут вступать в химические связи по одному или все вместе. Во

многих случаях максимальная валентность переходных металлов ограничена, так как ион имеет малые геометрические размеры или небольшое число валентных электронов. В отличие от *p*-элементов, валентность может быть четной или нечетной. В Таблице 8.7. показаны электронные конфигурации и типичные валентности *d*-элементов; более высокие валентности имеются в середине семейства, а в начале и в конце – более низкие.

Таблица 8.7. Электронные конфигурации и валентности *d*-элементов

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$s^2d^1$	$s^2d^2$	$s^2d^3$	$s^1d^5$	$s^2d^5$	$s^2d^6$	$s^2d^7$	$s^2d^8$	$s^1d^{10}$	$s^2d^{10}$
								1	
2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	4	4	4	4	4	4			
		5							
			6	6	6				
				7					
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$s^2d^1$	$s^2d^2$	$s^1d^4$	$s^1d^5$	$s^2d^5$	$s^1d^7$	$s^1d^8$	$s^0d^{10}$	$s^1d^{10}$	$s^2d^{10}$
								1	
2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	4	4	4	4	4	4	4		
		5							
			6	6	6				
				7					
					8				
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$s^2d^1$	$s^2d^2$	$s^2d^3$	$s^2d^4$	$s^2d^5$	$s^2d^6$	$s^2d^7$	$s^1d^9$	$s^1d^{10}$	$s^2d^{10}$
								1	1
2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4		
		5							
			6	6	6	6			
				7					
					8				

Атомные радиусы

На Рис. 8.5 и 8.6 показаны атомные радиусы и температуры плавления *d*-металлов в каждом из *d* – семейств. От начала семейства до подгруппы VIII размеры атомов уменьшаются; таким образом, самые маленькие атомы находятся в VIB, VIIB, и VIII подгруппах. Эти же самые элементы имеют самые высокие плотности и температуры плавления.

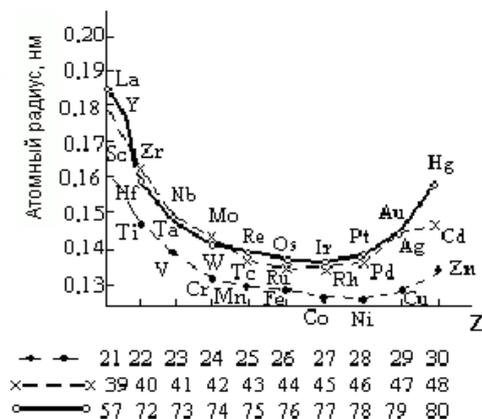
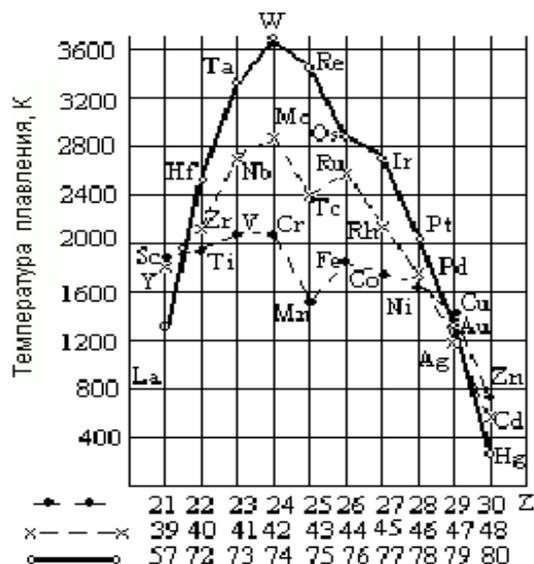


Рис. 8.5. Атомные радиусы *d*-элементов

В конце каждого семейства элементов несколько увеличивается атомный радиус и понижается температура плавления. Это происходит потому, что увеличивается число *d*-электронов, которые все более сильно отталкивают друг друга.

Общее уменьшение размера атомов в семействе называется *d-сжатием*. Аналогичное



сжатие происходит и в *f*-семействах; оно называется *f-сжатием*.

Рис. 8.6. Температуры плавления d-элементов

Уменьшение размеров атомов сопровождается уменьшением длины и увеличением энергии химической связи в металлах. Вследствие этого, увеличивается температура плавления соответствующих металлов.

Благодаря лантаноидному сжатию (аналогичному *d* – сжатию), которое наблюдается в 6-м периоде, размер атомов *d* – элементов 6-го периода лишь незначительно отличается от атомов 5-го периода. По этой причине, свойства *d* –металлов этих периодов гораздо ближе друг к другу, чем к *d* - металлам 4-го периода.

*d* – металлы IV группы

IVB подгруппа состоит из трех элементов, титана, циркония и гафния. В соединениях, они все могут быть двух-, трех- и четырехвалентными. Наиболее характерной степенью окисления для них является +4. Титан относится к наиболее распространенных на Земле элементов, тогда как цирконий и гафний – редкие элементы. Главные минералы титана – рутил  $TiO_2$  и ильменит  $FeTiO_3$ ; циркония – циркон  $ZrSiO_4$ . Гафний не имеет своих минералов, но он всегда сопровождает цирконий в качестве примеси в количестве  $\approx 5\%$ . Некоторые свойства титана, циркония и гафния приведены в Таблице 8.9.

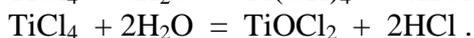
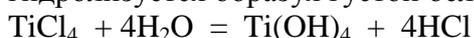
Таблица 8.9. Некоторые свойства *d* – металлов IV группы

Элемент	Атомный радиус, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$T_{\text{плав.}}^{\circ}C$	Электроотрицательность	$\phi^{\circ}, B$
Ti $3d^24s^2$	0,146	4,5	1668	1,6	-1,63
Zr $4d^25s^2$	0,160	6,5	1852	1,6	-1,53
Hf $5d^26s^2$	0,159	13,1	2200	1,53	-1,70

Титан – это легкий и прочный металл, очень устойчивый к коррозии. Он широко применяется как конструкционный материал при строительстве самолетов и космических аппаратов, подводных лодок и спортивного снаряжения, а также как компонент некоторых сортов нержавеющей стали. Цирконий и гафний используются при строительстве ядерных реакторов.

На воздухе, поверхность этих металлов покрывается тонкой защитной оксидно-нитридной пленкой, предотвращающей их коррозию. Диоксиды титана и гафния являются очень устойчивыми пигментами и используются в составе красок для различных целей, в т.ч. для покраски космических аппаратов.

*Соединения титана.* Наиболее устойчивое состояние окисления титана +4, представлено в оксиде  $\text{TiO}_2$ , хлориде  $\text{TiCl}_4$ , оксохлориде  $\text{TiOCl}_2$  и других соединениях. Тетрахлорид титана,  $\text{TiCl}_4$ , это бесцветная жидкость, которая во влажном воздухе быстро гидролизуеться образуя густой белый туман; при этом происходят следующие реакции:



Гидроксид титана (IV) – амфотерное соединение с преимущественно кислотными свойствами (титановая кислота). Со щелочами он реагирует образуя соли – титанаты. наибольшее практическое значение имеет титанат бария,  $\text{BaTiO}_3$ , который имеет ферроэлектрические свойства, и титанат железа (II),  $\text{FeTiO}_3$ , котрый является одним из природных соединений титана. С очень концентрированными растворами сильных кислот гидроксид титана (IV) реагирует с образованием солей титанила – гипотетического оксокациона  $\text{TiO}^{2+}$ , например,  $\text{TiOSO}_4$  или  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ . Эти формулы не являются строгими, потому что представляют не индивидуальное вещество, а продукт частичного гидролиза соответствующих средних солей титана(IV). На самом деле, соль титанила  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  может быть получена из оксида титана, но в этом случае ион титанила имеет полимерное строение  $(\text{TiO})_n^{2n+}$ .

Соединения титана(III) содержат ионы  $\text{Ti}^{3+}$ , которые имеют электронную конфигурацию  $3d^1$ . В водных растворах они образуют ярко-фиолетовые гидратные комплексы  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . На воздухе, соединения  $\text{Ti}(\text{III})$  быстро окисляются в соединения  $\text{Ti}(\text{IV})$ .

Соединения титана в степени окисления +2 нехарактерны для титана, потому что ионы  $\text{Ti}^{2+}$  являются очень сильным восстановителем; они реагируют с водой, вытесняя водород:  
 $\text{TiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{TiOCl}_2 + \text{H}_2$ .

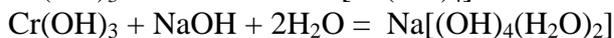
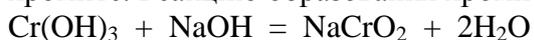
Соединения циркония и гафния являются химическими аналогами соответствующих соединений титана, с той разницей, что низкие степени окисления +2 и +3 для них еще менее характерны, чем для титана..

### **Хром**

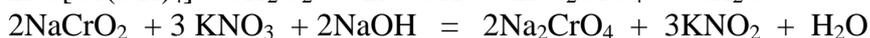
В своих соединениях хром может проявлять степени окисления от +2 до +6, но обычными являются только состояния окисления +3 и +6. Состояния +2 and +4 менее важны. Состояние +5 для хрома не характерно, необычно.

*Ион  $\text{Cr}^{2+}$ ,* существует в водном растворе в виде голубого гексагидрата. В щелочной среде он осаждается в виде желтого гидроксида,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ . Как  $\text{Cr}^{2+}$ , так и  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  являются сильными восстановителями. Они медленно реагируют с водой, при этом восстанавливают водород. При окислении их с помощью кислорода получаются соответственно  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

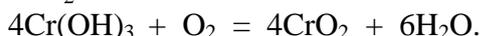
*Ион  $\text{Cr}^{3+}$*  в водном растворе гидратирован. Он встречается также в твердых солях хрома (III), таких как  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , и в хромовых квасцах. Гидроксид хрома(III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , можно получить, если добавить щелочь или  $\text{NH}_4\text{OH}$  (без избытка) к раствору соли  $\text{Cr}(\text{III})$ . Это амфотерный гидроксид; при реакции с избытком щелочи он образует зеленые *анионы хромита*. В зависимости от температуры и концентрации изменяется содержание воды в хромите. Реакцию образования хромита можно записать разными способами:



В щелочной среде хромит окисляется в хромат при помощи пероксида водорода или (при более высокой температуре) диоксида марганца, нитрата калия или даже кислорода, который содержится в воздухе:

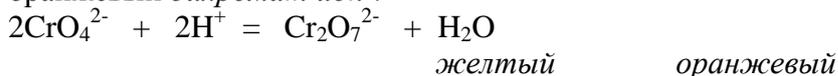


При высокой температуре твердый  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  окисляется кислородом в *диоксид хрома*,  $\text{CrO}_2$ :

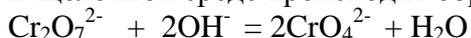


**Диоксид хрома** - ферромагнетик и хороший проводник электрического тока. Он используется для изготовления магнитофонной ленты высокого качества.

Высшая степень окисления хрома +6 имеется в триоксиде хрома  $\text{CrO}_3$ , который является ангидридом целого ряда *хромовых кислот*,  $x\text{CrO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Простейшая из них – (моно)хромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Её соли называются хроматами. Они содержат желтый хромат-ион,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , который существует в щелочных растворах металлических хроматов, например, хромата натрия  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . В кислой среде желтый хромат ион превращается в оранжевый *дихромат ион*.



В щелочной среде происходит обратное превращение:



Поэтому система *хромат – дихромат* может использоваться как неорганический кислотно – основной индикатор.

Дихромат ион является сильным окислителем в кислой среде. Наоборот, хромат ионы, которые существуют в щелочной среде, имеют очень слабую окислительную способность. Качественной реакцией на соединения  $\text{Cr}(\text{VI})$  является образование ярко-синих молекул пероксида,  $\text{CrO}_5$ ; они образуются в качестве промежуточного продукта при восстановлении  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  пероксидом водорода.  $\text{CrO}_5$  нестабилен в водном растворе, но стабилизируется в эфирной среде.

**Молибден и вольфрам** имеют большое число соединений, многие из них похожи на однотипные соединения хрома, но являются менее растворимыми, менее кислотными; это вещества, которые слабее окрашены. Для молибдена и вольфрама (если сравнить с хромом) более характерны высокие степени окисления.

d – металлы I группы

Подгруппа IB состоит из трех элементов – меди, серебра и золота. Их свойства приведены в Таблице 8.13.

Таблица 8.13. Некоторые свойства d – металлов I группы

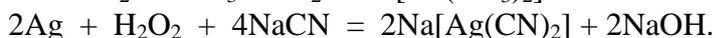
Элемент	Степени окисления	Атомный радиус, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	T <sub>плав.</sub> °C	Электроотрицательность	φ°, В
Cu 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	+1.+2	0,128	8,96	1083	1,9	+ 0,34
Ag 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	+1	0,144	10,5	960	1,9	+ 0,80
Au 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	+1. +3	0,144	19,32	1063	2,4	+ 1,7

Эти металлы широко используются с древних времен, Ag и Au как драгоценные металлы, а Cu как конструкционный материал. Они легко извлекаются из своих руд. Главные минералы меди – это халькоцит  $\text{Cu}_2\text{S}$ , куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ , халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  и малахит. Золото встречается как самородный металл, а серебро как в виде самородного металла, так и минерала аргентита  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; однако, большая часть серебра получается в качестве побочного продукта при очистке меди. (см. ниже).

Медь серебро и золото являются компонентами многочисленных сплавов: *бронзы, латуней, монель-металла, ювелирных сплавов*. Серебро и золото используются также для покрытия других металлов (серебрение и золочение).

Медь, серебро и золото в ряду напряжений стоят после водорода, поэтому, они не реагируют с водой, щелочами, с соляной и разбавленной серной кислотами. Золото наиболее устойчивый к окислению металл.

Если окисление сопровождается образованием комплексных соединений, то окислительно-восстановительный потенциал заметно понижается и окисление становится возможным:



Серебро и медь имеет наивысшую среди металлов электро – и теплопроводность, поэтому, они широко используются в электротехнике.

Для этих целей, получают большие количества меди высокой чистоты. На первом этапе, получают черновую медь. Для этого медную руду обжигают и плавят на воздухе; этот процесс осуществляют в несколько ступеней; при этом происходит сначала частичное, а затем полное окисление серы в сернистый газ  $\text{SO}_2$ , восстановление меди и переход примесей в силикатные шлаки. получаемый продукт содержит от 95% до 97% меди.

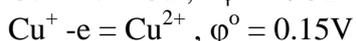
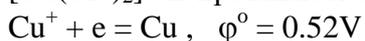
Окончательная очистка меди осуществляется с помощью электролиза и называется электролитическим рафинированием меди. Электролизер заполняется водным раствором сульфата меди; анод изготавливается из черновой меди, а катод из пластины чистой меди. Электрическое напряжение, прикладываемое к электродом поддерживается таким, чтобы на катоде восстанавливалась только медь, а все примеси – либо оставались в растворе, либо выпадали в виде осадка на дно электролизера.

*Пример.* Черновая медь содержит примеси железа и серебра. Что произойдет с этими примесями при рафинировании меди?

*Решение.* Серебро имеет больший потенциал, по сравнению с медью, а железо – меньший. поэтому серебро должно восстанавливаться первым, затем, при большем напряжении – медь, а при еще большем железу. Напряжение между электродами выбирается меньшим, чем нужно для восстановления железа, но большим, чем необходимо для восстановления меди. При этом на аноде железо и медь будут окисляться, а для окисления серебра приложенного напряжения будет недостаточно, и по мере растворения анода, серебро будет выпадать в приэлектродный осадок (шлам) вместе с другими малоактивными металлами. На катоде будет восстанавливаться лишь медь, тогда как для восстановления железа напряжение будет недостаточным. В результате мы получим медь, восстановленную на катоде, серебро, выпавшее в шлам у анода и железо, оставшееся в растворе в виде ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Катодный шлам от электролитического рафинирования меди содержит также золото и платиновые металлы, стоимость которых покрывает расходы на затрачиваемую электроэнергию.

*Соединения меди.* Атомы меди в ее химических соединениях могут иметь степени окисления +1 и +2. Степень окисления +2 более устойчива. В водных растворах, медь(I) может существовать только в форме комплексных ионов, таких как  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  или  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ . В противном случае, происходит их диспропорционирование:



Нерастворимые соединения одновалентной меди,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , устойчивы и не реагируют с водой.

Ионные соединения меди(II), в водных растворах существуют в виде гидратных комплексов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . При добавлении щелочи, из них выпадает голубой осадок гидроксида меди (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , который при нагревании распадается на черный оксид меди(II)  $\text{CuO}$  и воду.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  легко растворяется в водном растворе аммиака с образованием амминокомплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

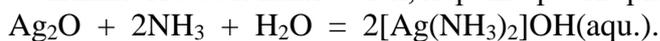
При нагревании в атмосфере кислорода в смеси с основными оксидами,  $\text{CuO}$  частично окисляется до степени окисления (+3). Таким путем синтезируется хорошо известный

высокотемпературный сверхпроводник, имеющий формулу  $Va_2YCu_3O_{7-\delta}$ . Это нестехиометрическое соединение, содержащее атомы Cu(II) и Cu(III).

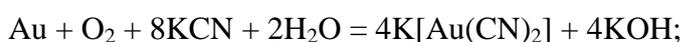
*Серебро* в своих соединениях обычно имеет степень окисления +1, хотя известны также степени окисления +2 и +3. Большинство солей серебра малорастворимы в воде, исключение составляют  $AgF$  и  $AgNO_3$ . Гидроксид серебра неустойчив, поэтому, при добавлении щелочи к водным растворам солей серебра, в осадок выпадает не гидроксид, а оксид серебра,  $Ag_2O$ :



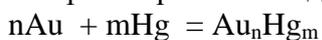
Для ионов серебра характерно образование устойчивых линейных комплексов с лигандами  $NH_3$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $CN^-$ , и др. Комплексные соединения серебра, в отличие от большинства обычных солей, хорошо растворимы в воде:



*Золото* – химически инертный металл. Практическое значение имеют реакции его извлечения из рудных месторождений путем окисления в присутствии цианид-ионов  $CN^-$ :



или растворения в жидкой ртути с образованием *амальгамы золота*:



d – металлы II группы

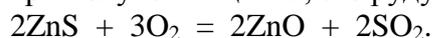
Подгруппа IIВ состоит из трех элементов – цинка, кадмия и ртути. Это последние элементы в своих d – семействах. Все они металлы; некоторые их свойства приведены в Таблице 8.14.

В природе цинк и ртуть встречаются в виде сульфидных минералов: *киновари*,  $HgS$ , и *сфалерита*,  $ZnS$ . Кадмий обычно присутствует в виде примеси в месторождениях меди и цинка.

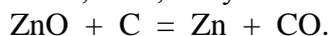
Таблица 8.14. Некоторые свойства d – металлов I группы

Элемент	Степени окисления	Атомный радиус, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$T_{\text{плавл.}}^{\circ}C$	$\varphi^{\circ}, V$ ( $Me^{2+} + 2e = Me$ )
Zn $3d^{10}4s^2$	+2	0,139	7,1	419	-0,76
Cd $4d^{10}5s^2$	+2	0,156	8,7	321	-0,40
Hg $5d^{10}6s^2$	+1, +2	0,160	13,55	-39	+0,80

При получении цинка, его руду сначала подвергают обжигу:

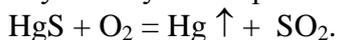


Затем,  $ZnO$ , полученный при обжиге, восстанавливают углем в металлический цинк:



При этом температура поднимается намного выше температуры кипения цинка; цинк испаряется, а затем конденсируется в более холодной части плавильной печи в виде пыли, состоящей из чистого металла. Если в руде присутствует кадмий, с он восстанавливается и перегоняется вместе с цинком, а в дальнейшем, производится их разделение путем перегонки при более низкой температуре.

Ртуть получают простым нагреванием ее руды:



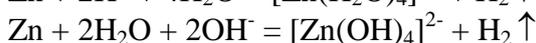
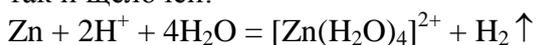
Цинк используется в составе сплавов с медью, – латуней, а также, в чистом виде для изготовления анодов гальванических элементов и для защитных покрытий стальных изделий. Цинк более активный металл, чем железо, и поэтому, служит ему анодным покрытием; при действии агрессивной среды, он разрушается в первую очередь. В то же время, поверхность самого цинка покрыта защитным слоем основной соли  $Zn_2CO_3(OH)_2$ .

Кадмий используется как компонент легкоплавких сплавов, как материал для анодов гальванических элементов и аккумуляторов и для защитного покрытия железа, однако, его использование ограничено тем, что все его соединения очень ядовиты.

Ртуть используется в термометрах, барометрах, электрических выключателях большой мощности, гальванических элементах и других электрохимических устройствах и в ртутных газоразрядных лампах, в т. ч., в люминесцентных лампах. Ртуть также используется в виде амальгам – растворов других металлов в ртути; при обычной температуре, амальгамы могут быть жидкими или твердыми веществами.

При обычных условиях, все d – металлы второй группы устойчивы к коррозии, потому что ртуть имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал, а поверхность цинка и кадмия защищена оксидно-солевой пленкой.

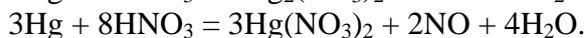
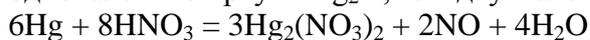
Цинк – амфотерный металл, он способен реагировать с водными растворами как кислот, так и щелочей:



В водных растворах, ионы  $\text{Zn}^{2+}$  образуют тетраэдрические комплексы с различными лигандами. Примеры таких комплексов:  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ . Во многих случаях, комплексы цинка менее стабильны, чем соответствующие комплексы других переходных металлов.

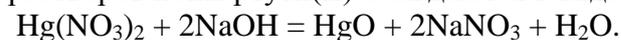
*Кадмий* в химических реакциях ведет себя во многом подобно цинку, но его реакции протекают намного медленнее, а его комплексы имеют октаэдрическую форму. Комплексные соединения цинка и кадмия бесцветны.

Ртуть реагирует только с кислотами – окислителями; при этом образуются катионы одновалентной ртути  $\text{Hg}_2^{2+}$ , или двухвалентной,  $\text{Hg}^{2+}$ :

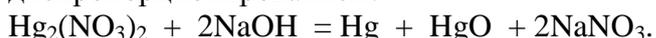


Первая реакция представляет собой начальную ступень второй.

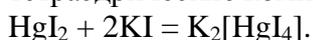
Подобно серебру, ртуть не имеет устойчивых гидроксидов, поэтому, из щелочных растворов ионы ртути(II) осаждаются в виде оксида:



Осаждение соединений ртути (I) в щелочной среде сопровождается диспропорционированием:



Подобно солям серебра, большинство неорганических солей ртути нерастворимо в воде; исключение составляют  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{HgCl}_2$ . Ртуть(II) образует бесцветные тетраэдрические комплексы с ионами галогенов, например.



Применение ртути создает серьезную экологическую проблему, потому что все ее соединения, особенно растворимые в воде, очень ядовиты. Соединения ртути из сточных вод промышленных предприятий накапливаются в живых организмах и передаются через пищевые цепи; больше всего их накапливается в рыбьем жире. В течение многих столетий, использование ртути было бесконтрольным во всем мире; ртутные загрязнения накопившиеся за это время на дне водоемов (рек, озер и морей) потребуют еще большего времени для своего устранения.

Уменьшение восстановительных способностей атомов металлов	Ряд активности металлов ( Бекетова )				
	Li, K, Ca, Na	Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb	H <sub>2</sub>	Cu, Hg, Ag, Pt, Au	
Взаимодействие с воздухом	активно окисляются, окислы основные, растворимы в воде .	Окисляются, пассивируются защитной пленкой окислы .	-	окисляются при t, не активные	инертные не окисляются
Взаимодействие с H <sub>2</sub> O (окислитель-катион водорода воды )	Активно вытесняют водород, образуя щелочи	Взаимодействуют при нагревании, вытесняя водород, т.е. при обычной температуре пассивируют пленкой гидроокиси, растворимость которых уменьшается слева на право.		инертные	
Взаимодействие с кислотами класса А: HCl, HBr, HI H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб.) и другими. Окисл - катион H <sup>+</sup> кислоты	Активно растворяются, выделяя водород и образуя соли	То же ←		инертные	
Класс В: HNO <sub>3</sub> — всех концентраций H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - концентрированная окислитель N <sup>+5</sup> и S <sup>+6</sup> но не H <sup>+</sup> кислоты	растворяются в разбавленной HNO <sub>3</sub> без нагрева, а с концентрированными серной и азотной кислотами при нагревании. Продукты реакции: N <sup>+5</sup> : NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NO, N <sub>2</sub> O; S <sup>+6</sup> : :SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	То же ←			
Взаимодействие с водными растворами щелочей. Окислитель-H <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O	Окисляются активные металлы, гидрооксиды которых- амфотерные	То же ←			

### Контрольные вопросы:

1. Какие металлы относятся к d- элементам?
2. Каковы физические и химические свойства d- элементов?
3. Назовите d – металлы IV группы и их физ – химические свойства.
4. Назовите d – металлы I группы и их физ – химические свойства.
5. Назовите d – металлы II группы и их физ – химические свойства

## Лекция 15.

**Тема: Общая характеристика неметаллов, их аллотропия, распространение в природе, получение, применение, физико – химические свойства p - элементов.**

**Цель:** Изучить общие характеристики неметаллов, физико – химические свойства, получение и применение p - элементов.

### **ПЛАН:**

1. Физические и химические свойства p - металлов III группы .
2. Физические и химические свойства p - металлов IV группы.
3. Физические и химические свойства p - металлов V группы

### **Литература**

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

### **Основное содержание**

p – металлы III группы

Подгруппа IIIA состоит из пяти элементов, свойства которых приведены в Таблице 8.3. Четыре из пяти элементов подгруппы являются металлами; это алюминий, галлий, индий и таллий. Наибольшее практическое значение имеет алюминий, применяемый в виде сплавов как легкий конструкционный материал, а в чистом виде – как хороший проводник электрического тока и упаковочный материал. Галлий, индий и таллий используются для производства современных полупроводниковых и светотехнических материалов.

*Таблица 8.3. Свойства p – элементов III группы периодической системы*

Элемент	B	Al	Ga	In	Tl
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 3d^{10} 4s^1$	$5s^2 4d^{10} 5p^1$	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$
Температура плавления, °С	2300	660	30	156	449
плотность, г·см <sup>-3</sup>	2,4	2,7	5,9	7,3	11,8
Энергия ионизации, кДж·моль <sup>-1</sup>	801	577	579	557	589
Окислительно-восстановительный потенциал (M/M <sup>3+</sup> ), В	-	-1,66	-0,56	-0,34	-0,34

**Алюминий**

Алюминий – третий по распространенности элемент в земной коре. Большая часть алюминия находится в связанном виде (то есть в виде соединений) в алюмосиликатах, таких как глина, слюда, полевой шпат. Источник сырья для производства алюминия - это бокситы; они представляют собой гидроксиды алюминия  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , которые имеют примеси (то есть загрязнены). Примесями являются, прежде всего, оксид железа(III) и диоксид кремния.

Получение алюминия. Получение алюминия из природного сырья осуществляется в 2 этапа, которые сильно отличаются друг от друга по характеру химических процессов.

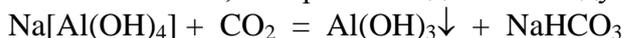
*Первый этап* – получение чистого оксида алюминия из бокситовой руды. Природные бокситы перерабатывают по *методу Байера*:

Сначала боксит растворяют в горячем концентрированном растворе гидроксида натрия. Амфотерный оксид алюминия и кислотный оксид кремния растворяются, а основной оксид железа остается нерастворенным. При растворении оксида алюминия образуется алюминат натрия:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ .

После этого раствор охлаждают, разбавляют, продувают воздухом, который содержит  $\text{CO}_2$ , и добавляют в него немного кристаллов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  для того, чтобы начался гидролиз алюмината и осаждение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из раствора:



Углекислый газ, который находится в воздухе, способствует более полному осаждению:



Кремний остается в растворе в форме  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Гидроксид алюминия, который только что получили, не имеет определенного стехиометрического состава; его правильнее называть гидратированным оксидом алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Нагреванием гидроксида до  $950^\circ\text{C}$  получают безводный оксид алюминия (его называют *глиноземом*)

Второй этап - это получение металлического алюминия путем электролиза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно растворенного в расплавленном криолите (гекса-фтороалюминате натрия), при температуре около  $1000^\circ\text{C}$ . Это сложный электрохимический процесс, для которого невозможно записать простые уравнения для электродных реакций на катоде и аноде:

На катоде кислородные и фтористые комплексы алюминия восстанавливаются в жидкий металлический алюминий ( $T_{\text{плавл}} = 660^\circ\text{C}$ ).

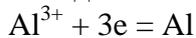
На графитовом аноде образуется смесь продуктов, она содержит  $\text{O}_2$  и  $\text{F}_2$ . Это очень активные газы, особенно при высокой температуре; поэтому анод постепенно разрушается и должен периодически обновляться. Жидкий алюминий сливается из нижней части электролизера в разливаешь по формам. Годовое производство алюминия в России составляет около 30 млн тонн.

*Пример.* Предложите реакцию, которая может описать электролиз расплавленной смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

*Решение.*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , растворенный в расплавленном криолите может рассматриваться как алюминат алюминия -  $\text{Al}(\text{AlO}_3)$ , который диссоциирует на катионы алюминия и анионы алюмината:



Катодное восстановление будет идти как:



а анодное окисление будет:



Полностью реакция записывается как:



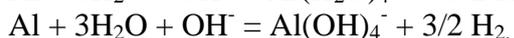
Алюминий – очень разносторонний материал. Его можно легко прокатывать, прессовать, отливать в формы, гнуть, выдавливать через отверстия и вытягивать, придавая ему любую форму (то есть он имеет высокую пластичность). Высокая пластичность алюминия позволяет изготавливать из него очень тонкую фольгу, которую производят в больших количествах. Чистый алюминий имеет отличную электропроводность ( $\approx 4 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) и низкую плотность, что ставит его среди лучших электротехнических материалов. В виде сплавов алюминий используют в авиа и в автомобилестроении, как конструкционный материал его используют в строительстве.

Наиболее распространенные сплавы алюминия - это дюралюминий (94% Al, остальное Cu, Mg, Mn, Fe, и Si) и силумин (около 85% Al, 10-12% Si, остальное Na). В виде порошка алюминий входит в состав многих взрывчатых и горючих смесей. Его добавляют

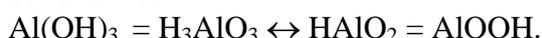
в ракетное топливо, чтобы придать ему большую мощность. Алюминий добавляют к переходным металлам, чтобы придать им большую термостойкость (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, CoAl, TiAl, Ti<sub>3</sub>Al, и т. д.).

Термодинамически, алюминий - очень активный металл. Но его реакционная способность в большой степени понижается, так как на его поверхности образуется пленка оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это гладкий, упругий и твердый поверхностный слой, он защищает алюминий и большинство его сплавов от коррозионного воздействия окружающей среды. Более толстый слой оксида можно осадить на поверхность алюминия электролитически с помощью процесса, который носит название *анодирование*.

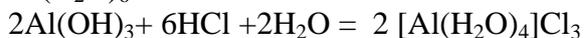
Алюминий – амфотерный металл:



Гидроксид алюминия также амфотерен, он может рассматриваться и как кислота, и как основание:



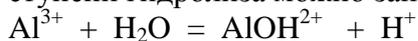
С кислотами он реагирует с образованием трехвалентных катионов Al(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>3+</sup> или Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>.



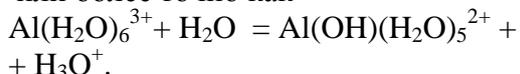
А со щелочами он ведет себя как кислота (алюминиевая кислота) и дает при этом соли, которые называются алюминатами:



Растворимые в воде соли алюминия испытывают сильный гидролиз, так как ион алюминия имеет малые размеры и большой электрически заряд. Ионное уравнение первой ступени гидролиза можно записать как



или более точно как



Впервые алюминий был открыт в ряде солей, которые называют *квасцы*. Это гидратированные сульфаты, они содержат одновременно одно- и трехвалентные катионы: X<sup>+</sup>Y<sup>3+</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. Обычные квасцы - это KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. Одновалентные катионы, такие как Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> могут замещать K<sup>+</sup>, а трехвалентные катионы, такие как Cr<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> могут замещать Al<sup>3+</sup>, при этом образуется целый ряд различных квасцов.

Квасцы используют в производстве бумаги, красителей и при выделке кожи.

Другая важная соль – это хлорид алюминия. Из водных растворов его получают в виде кристаллогидрата AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, или точнее, [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>. Это ионное соединение, которое из-за гидролиза не может быть дегидратировано при помощи нагревания. Безводный AlCl<sub>3</sub> можно получить с помощью прямого синтеза из простых веществ. Это полимер с *мостиковыми связями* –Al – Cl – Al –.

*Галлий, индий и таллий*

Галлий, индий и таллий – химические аналоги алюминия. Это редкие и рассеянные элементы, они встречаются, главным образом, в виде примесей в сульфидных рудах цинка, свинца и кадмия и в минералах алюминия; они производятся в ограниченных количествах. Арсенид галлия, GaAs, и фосфид индия, InP, являются полупроводниками и используются для изготовления полупроводниковых лазеров. Таллий используется для изготовления фотоэлементов, инфракрасных детекторов и для производства специального стекла. Соли таллия очень ядовиты.

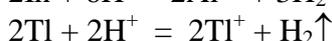
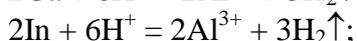
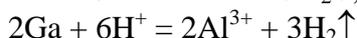
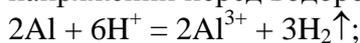
Галлий, индий и таллий не настолько активные металлы, как, на первый взгляд, следовало бы из их положения в периодической таблице. Они не более, как можно было бы ожидать, а менее активны, чем алюминий. Дело в том, что, в отличие от алюминия, в периодической системе каждому из них предшествует семейство из 10 d- элементов,

имеющих небольшие атомные радиусы ( $d$  - сжатие); в результате этого, атомные радиусы галлия, индия и таллия также относительно невелики.

Гидроксид галлия  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  очень похож по свойствам на гидроксид алюминия – это амфотерный гидроксид, константы диссоциации которого по кислотному и по основному типу равны между собой. Амфотерность гидроксида индия менее заметна. Таллий в своих соединениях имеет две устойчивые степени окисления, +1 и +3. В той и в другой, он проявляет только основные свойства, причем гидроксид таллия (I) является сильным основанием.

*Пример.* Al, Ga и In в реакциях с кислотами образуют трехвалентные катионы  $\text{M}^{3+}$ , в то время как таллий образует одновалентный катион  $\text{Tl}^+$ . Напишите уравнения реакций и объясните это различие в химических свойствах.

*Решение.* В группе IIIA находятся металлы высокой средней активности, стоящие в ряду напряжений перед водородом; поэтому они способны вытеснить водород:



У таллия Tl, как и у всех тяжелых  $p$ -элементов (Pb, Bi, Po и At) низшая степень окисления стабилизируется, потому что с увеличением главного квантового числа  $n$  разница в энергиях валентных  $ns$ - и  $np$ - АО возрастает, и из-за этого,  $ns$  – электроны, имеющие более низкую энергию, с большими затруднениями переходят в возбужденное состояние, которое необходимо для приобретения высшей валентности III.

#### *p – металлы IV группы*

Подгруппа IVA состоит из пяти элементов: углерода, кремния, германия, олова и свинца. Для сравнения, некоторые их свойства приведены в Таблице 8.4. Лишь два элемента этой подгруппы, олово и свинец, являются металлами. Кремний и германий – элементы с полуметаллическими свойствами (полупроводники), углерод – типичный неметалл.

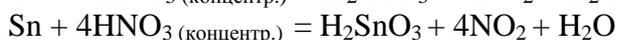
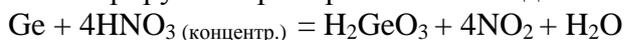
*Таблица 8.4. Свойства p – элементов IV группы периодической системы*

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 3d^{10} 4s^2$	$5s^2 4d^{10} 5p^2$	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
Температура плавления, °C	-	1423	937,2	231,9	327,4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,26	2,33	5,32	7,30	11,34
Энергия ионизации, кДж/моль <sup>-1</sup>	1086	786	760	708	716
Окислительно – восстановительный потенциал ( $\text{M}/\text{M}^{2+}$ ), В	-	-	0	-0,14	-0,13

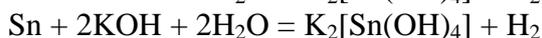
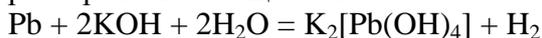
Формально, по его положению в периодической таблице, германий также иногда называют металлом. Однако, он не обладает одним из общих свойств металлов – неспособен к образованию простых катионов. Для сравнения, мы рассмотрим его свойства совместно оловом и свинцом.

#### *Германий, олово и свинец*

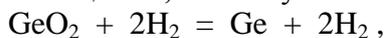
Металлические свойства резко усиливаются от германия, который является неметаллом с некоторыми признаками металличности, к олову, которое имеет две металлические и одну неметаллическую аллотропную форму, и далее к свинцу, который является типичным металлом. Усиление металлических свойств от германия к свинцу хорошо иллюстрируется примером их взаимодействия с азотной кислотой:



Все три элемента проявляют амфотерные свойства, т. к. наряду с кислотой, способны реагировать и со щелочью:

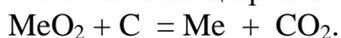


Германий используется, главным образом, в качестве полупроводникового материала. С этой целью, его получают путем восстановления  $\text{GeO}_2$  водородом:



а затем очищают методом зонной плавки.

Олово и свинец производят карботермическим методом:



Олово и свинец используются, преимущественно, в виде простых веществ и их сплавов друг с другом, а также с висмутом и мышьяком.

В ряду высших оксидов,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{PbO}_2$ , усиливаются окислительные свойства, вследствие чего  $\text{PbO}_2$  является очень сильным окислителем; в этом качестве он применяется в автомобильных аккумуляторных батареях. Наоборот, восстановительная способность низших оксидов уменьшается в ряду  $\text{GeO}$ ,  $\text{SnO}$  и  $\text{PbO}$ . Оксиды и гидроксиды олова и свинца амфотерны..

*p - металлы V группы периодической системы*

В подгруппе VA, также как в IVA, только два из пяти элементов, сурьма и висмут, являются металлами. Мышьяк проявляет некоторые металлические свойства, а фосфор и азот – типичные неметаллы. Часто, мышьяк, сурьму и висмут называют полуметаллами; при этом у мышьяка преобладают неметаллические свойства а у сурьмы и висмута – металлические. Сравнительные данные о некоторых свойствах p – элементов V группы приведены в Таблице 8.5.

*Таблица 8.5. Свойства p – элементов V группы периодической системы*

Элемент	N	P	As	Sb	Bi
Валентные электроны	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Агрегатное состояние	газ	твердые неметалл	полуметалл	металл	металл
Плотность, $\text{г см}^{-3}$	-210	44	817	630	271
Энергия ионизации, $\text{кДж моль}^{-1}$	-196	257	1615	1635	1560
Окислительно – восстановительный потенциал ( $\text{M/M}^{2+}$ ), В	3.1	2.1	2.2	1.8	1.7

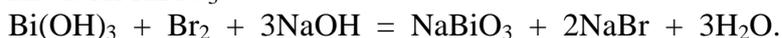
*Мышьяк, сурьма и висмут*

В подгруппе, мышьяк, сурьма и висмут следуют непосредственно за фосфором. Известно, что белый фосфор имеет четырехатомные молекулы  $\text{P}_4$ . Мышьяк и сурьма, подобно фосфору, также имеют молекулярные аллотропные формы,  $\text{As}_4$  и  $\text{Sb}_4$ , известные как желтый мышьяк и желтая сурьма, соответственно. Кроме того, они имеют аллотропные формы со слоистой кристаллической структурой, подобной красному фосфору, а у сурьмы существует и металлическая форма, термодинамически устойчивая при обычных условиях. Висмут же является типичным металлом, похожим на свинец.

Все три элемента способны образовывать газообразные гидриды, которые являются химическими аналогами аммиака  $\text{NH}_3$  и фосфина  $\text{PH}_3$ :  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  и  $\text{BiH}_3$ . Эти гидриды могут быть получены действием  $\text{HCl}$  на сплавы As, Sb или Bi с активными металлами, например, с Mg. Все эти гидриды неустойчивы и чрезвычайно ядовиты.

В соединениях с кислородом все три элемента проявляют валентность III и V.

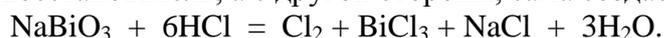
Оксиды и гидроксиды мышьяка и сурьмы, как трехвалентных, так и пятивалентных, проявляют амфотерные свойства.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  проявляют только основные свойства. В щелочной среде,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  может быть окислен в соль несуществующей метависмутовой кислоты  $\text{HBiO}_3$ :



Соль  $\text{NaBiO}_3$  называется висмутатом натрия. Висмутаты – очень сильные окислители. Мышьяк, сурьма и висмут используются для получения полупроводниковых соединений ( $\text{GaAs}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , и др.), а также как компоненты сплавов с низкими температурами плавления.

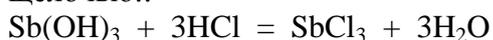
*Пример.* Покажите с помощью реакций окислительные свойства висмутата натрия..

*Решение.* Кислородсодержащие соли проявляют окислительные свойства в кислой среде сильнее чем в нейтральной или щелочной. Для демонстрации сильных окислительных свойств  $\text{NaBiO}_3$ , следует взять слабый восстановитель. Подходящим восстановителем является хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , которая, с одной стороны, слабый восстановитель, а с другой стороны, сама создает нужную среду:



*Пример.* Покажите с помощью реакций амфотерные свойства  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ .

*Решение.* Амфотерность – это способность реагировать по отдельности с кислотой и со щелочью.:



### Контрольные вопросы:

1. Каковы физические и химические свойства р - металлов III группы и их соединений?
2. Каковы физические и химические свойства р - металлов IV группы и их соединений?
3. Каковы физические и химические свойства р - металлов V группы и их соединений?

## Лекция № 16

**Тема: Вода, её химические свойства, состав природной воды. Вода, жесткость воды и виды её устранения**

**Цель:** Изучить состав и свойства воды. Виды жесткости и её устранение

### **План**

1. Введение
2. Определение жесткости воды.
3. Методы устранения жесткости

### **Литература**

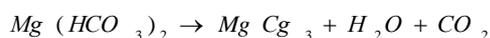
1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

### **Основное содержание**

В пещерах спелеологии встречаются с красивейшими известковыми образованиями – свешивающимися со сводов сталактитами и растущими вверх сталагмитами. С точки зрения химии, возникновение этих удивительных творений природы – это жесткость подземных вод. Понятие жесткости воды мы встречаем не только в спелеологии и в геологии, а, вообще, повсеместно – в химии, техники и даже в быту. И поэтому это понятие очень важно для определения качества воды.

Ввиду широкого распространения кальция и магния в природе, соли их всегда содержатся в природной воде. По содержанию этих солей в воде судят о ее жесткости. При этом различают жесткость временную, постоянную и общую.

Временная жесткость обусловлена присутствием в воде бикарбонатов кальция и магния. Временной она называется потому, что может быть устранена простым кипячением воды: бикарбонаты при этом разрушаются и осаждаются труднорастворимые карбонаты кальция и магния:



Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей, не дающих осадка при кипячении. К таким солям относится  $CaSO_4$ , который мало растворим и оседает при испарении большого количества воды в виде плотной накипи на стенках.

Общая жесткость характеризуется суммарным содержанием растворенных солей кальция и магния, независимо от природы аниона. Жесткость выражается суммарным количеством миллимоль ионов кальция и магния, содержащихся в 1л воды. Один миллимоль соответствует содержанию 40,08 мг кальция или 24,30 мг магния.

### **Определение жесткости воды**

Жёсткость воды - свойство воды (не мылиться, давать накипь в паровых котлах), связанное с содержанием растворимых в ней соединений кальция и магния, это параметр, показывающий содержание катионов кальция, магния в воде.

Жесткость - это особые свойства воды, во многом определяющие её потребительские качества и потому имеющие важное хозяйственное значение.

Жесткая вода образует накипь на стенках нагревательных котлов, батареях и прочие, чем существенно ухудшает их теплотехнические характеристики. Такой тонкий слой на греющей поверхности вовсе не безобиден, так как продолжительность нагревания через слой накипи, обладающей малой теплопроводностью, постепенно возрастает, дно прогорает все быстрее и быстрее – ведь металл охлаждается с каждым разом все медленнее и медленнее, долго находится в прогретом состоянии. В конце концов, может случиться так, что дно сосуда не выдержит и даст течь. Этот факт очень опасен в промышленности, где существуют паровые котлы

Жесткая вода мало пригодна для стирки. Накипь на нагревателях стиральных машин выводит их из строя, она ухудшает еще и моющие свойства мыла. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  реагируют с жирными кислотами мыла, образуя малорастворимые соли, которые создают пленки и осадки, в итоге снижая качество стирки и повышая расход моющего средства, т.е. жесткая вода плохо мылится.

В разных странах существуют свои нормы жесткости для воды. У нас в стране вода классифицируется по жесткости таким образом:

Мягкая вода с жесткостью менее 3,0 мг-экв/л,

Средней жесткости – 3,0-6,0 мг-экв/л

Жесткая – более 6,0 мг-экв/мл.

Методы устранения жесткости.

Чтобы избавиться от временной жесткости необходимо просто вскипятить воду. При кипячении воды, гидрокарбонатные анионы вступают в реакцию с катионами и образуют с ними очень мало растворимые карбонатные соли, которые выпадают в осадок.



С ионами железа реакция протекает сложнее из-за того, что  $\text{FeCO}_3$  неустойчивое в воде вещество. В присутствии кислорода конечным продуктом цепочки реакций оказывается  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , представляющий собой темно-рыжий осадок. Поэтому, чем больше в воде железа, тем сильнее окраска у накипи, которая осаждается на стенках и дне сосуда при кипячении.

С постоянной жесткостью бороться труднее. Один из вариантов: вымораживание льда. Необходимо просто постепенно замораживать воду. Когда останется примерно 10 % жидкости от первоначального количества, необходимо слить не замершую воду, а лед превратить обратно в воду. Все соли, которые образуют жесткость, остаются в не замершей воде.

Еще один способ – перегонка, то есть, испарение воды с последующие ее конденсацией. Так как соли относятся к нелетучим соединениям, они остаются, а вода испаряется.

Но такие методы, как замораживание и перегонка пригодны только для смягчения небольшого количества воды. Промышленность же имеет дело с тоннами. Поэтому используют другие методы. Наиболее широко используется катионообменный способ, основанный на применении специальных реагентов – катионитов, которые загружаются в фильтры и при пропускании через них воды, заменяют катионы кальция и магния на катион натрия.

С последствием жесткости воды - накипью, с точки зрения химии можно бороться очень просто. Нужно на соль слабой кислоты воздействовать кислотой более сильной. Последняя и занимает место угольной, которая, будучи неустойчивой, разлагается на воду и углекислый газ. В состав накипи могут входить и силикаты, и сульфаты, и фосфаты. Но если разрушить карбонатный “скелет”, то и эти соединения не удержатся на поверхности.

В качестве средства для удаления накипи применяются также адипиновая кислота и малеиновый ангидрид, которые добавляются в воду. Эти вещества

слабее сульфаминовой кислоты, поэтому для снятия накипи необходимо так же кипячение.

**Контрольные вопросы:**

1. Каковы физико – химические свойства воды?
2. Напишите реакции взаимодействия воды с металлами, неметаллами и солями?
3. Что такое жесткость воды и её виды?
4. Определение жесткости воды.
5. Методы устранения жесткости воды

## Лекция -17.

### Тема: Классификация органических веществ, изомерия. Строение Бутлерова. Предельные и непредельные углеводороды.

**Цель:** Изучение органических соединений

#### План:

1. Предельные углеводороды. Гомологический ряд метана.
2. Изомерия и номенклатура.
3. Физико – химические свойства алканов, получение, применение.
4. Непредельные углеводороды. Гомологический ряд этилена.
5. Изомерия и номенклатура
6. Физико – химические свойства этилена, получение, применение

#### Литература

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### Основное содержание

Углеводороды – это органические соединения, состоящие из двух элементов – углерода и водорода. Таких соединений очень много.

Алканы – название предельных углеводородов по международной номенклатуре. Парафины – исторически сохранившееся название предельных углеводородов (лат *parum affinis* – малоактивный). По сравнению с другими углеводородами они относительно менее активны.

Нам уже известно строение молекул углеводородов метана  $\text{CH}_4$ , пропана  $\text{C}_3\text{H}_8$ , бутана  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . В молекулах этих соединений все валентные связи углерода и водорода полностью насыщены.

Углеводороды с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , которые не присоединяют водород и другие элементы, называются предельными углеводородами, или алканами (парафинами).

В общей формуле буква  $n$  – целое число, показывающее, сколько атомов углерода содержится в молекуле данного углеводорода. Так, например, в молекуле углеводорода декана содержится 10 атомов углерода. Его молекулярная формула  $\text{C}_{10}\text{H}_{2\cdot 10+2}$ , т.е.  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ .

Простейшим представителем предельных углеводородов является метан.

Строение молекулы метана. Молекулярная формула метана  $\text{CH}_4$ . Так как атом углерода имеет большую электроотрицательность (2,5), чем водород (2,1) то в молекуле метана происходит незначительное смещение общих электронных пар в сторону атома углерода. Однако такая формула не отражает пространственного строения молекулы. Чтобы это показать, необходимо вспомнить о формах электронных облаков и размещении электронов по энергетическим уровням и подуровням.

Гомологический ряд метана. Существует много углеводородов, сходных с метаном, т.е. гомологов метана (греч. «гомолог» - сходный). В их молекулах имеются два, три, четыре и более атомов углерода. *Каждый последующий углеводород отличается от предыдущего группой атомов  $\text{CH}_2$* . Например, если мысленно к молекуле метана  $\text{CH}_4$  добавить группу  $\text{CH}_2$  (группу  $\text{CH}_2$  называют *гомологической разностью*), то получается следующий углеводород ряда метана – этан  $\text{C}_2\text{H}_6$  и т.д.

Электронное и пространственное строение предельных углеводородов. Электронное и пространственное строение других представителей предельных углеводородов сходно со строением молекулы метана.

В молекуле этана  $C_2H_6$  химическая связь образуется между двумя атомами углерода перекрыванием двух гибридных электронных облаков.

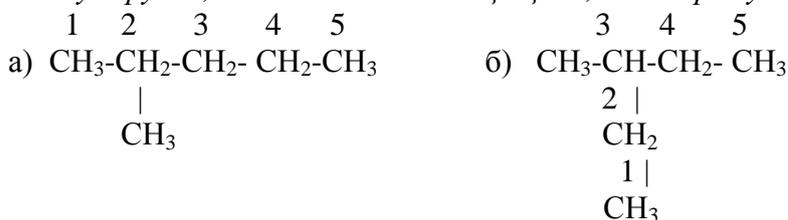
Так как гибридные электронные облака атомов углерода направлены к вершинам тетраэдра, то при образовании молекулы пропана  $C_3H_8$  направление химической связи между вторым и третьим атомами углерода не может совпадать с направлением связи между первым и вторым атомами углерода. Образуется угол  $109^{\circ}28'$ . Такие же углы существуют между четвертым, пятым и другими атомами углерода. Углеродная цепь поэтому принимает *зигзагообразную форму*, но при изображении формул эти углы не показывают ( $CH_3-CH_2-CH_3$  и т.д.).

Изомерия и номенклатура. Так как углеводородов очень много, то для них международным союзом теоретической и прикладной химии принята специальная номенклатура – ИЮПАК. Она была уточнена в 1979г. Чтобы пользоваться ею, необходимо более подробно ознакомиться с понятием «радикал» и явлением изомерии.

Если мысленно вычесть из формул предельных углеводородов по одному атому водорода, то получают группы атомов, которые называются радикалами. Названия радикалов образуются от названий соответствующих углеводородов путем изменения суффикса –ан на –ил, например: метил  $CH_3-$ , этил  $CH_3-CH_2-$ , пропил  $CH_3-CH_2-CH_2-$ , бутил  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$  и т.д.

С возрастанием числа атомов углерода в молекуле число изомеров резко увеличивается. Так, например, у бутана их 2, у пентана – 3, у гексана – 5, а у декана  $C_{10}H_{22}$  – уже 75. Для составлений названий предельных углеводородов с разветвленной цепью принимают, что во всех молекулах атомы водорода замещены различными радикалами. Для определения названий данного углеводорода придерживаются определенного порядка:

1. *Выбирают в формуле более длинную углеродную цепь и символы атомов углерода в ней нумеруют, начиная с того конца цепи, к которому ближе разветвление:*



2. *Называют радикалы (начиная с простейшего) и при помощи цифр указывают их место у нумерованных атомов углерода.* Если у одного и того же атома углерода находятся два одинаковых радикала, тогда номер повторяют дважды. Число одинаковых радикалов указывают при помощи чисел на греческом языке ( «ди» - два, «три» - три, «тетра» - четыре и т.д.)

а) 2-метил...    б) 3-метил

3. *Полное название данному углеводороду дают по числу атомов углерода в нумерованной цепи:*

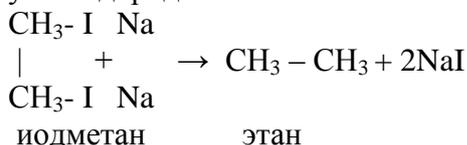
а) 2-метилпентан    б) 3-метилпентан

Нахождение в природе. Простейший представитель предельных углеводородов – метан – образуется в природе в результате разложения остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха. Этим объясняется появление пузырьков газа в заболоченных водоемах. Иногда метан выделяется из каменноугольных пластов и накапливается в шахтах. Метан составляет основную массу природного газа (80-97%). Он содержится и в газах, выделяющихся при добыче нефти. В состав природного газа и

нефтяных газов входят также этан  $C_2H_6$ , пропан  $C_3H_8$ , бутан  $C_4H_{10}$  и некоторые другие. Газообразные, жидкие и твердые предельные углеводороды содержатся в нефти.

Получение. В лаборатории метан получают при нагревании ацетата натрия  $CH_3COONa$  с твердым гидроксидом натрия  $CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 \uparrow + Na_2CO_3$

Этан и другие предельные углеводороды с более длинной углеродной цепью можно получить при взаимодействии однородных галогенопроизводных предельных углеводородов с металлическим натрием:

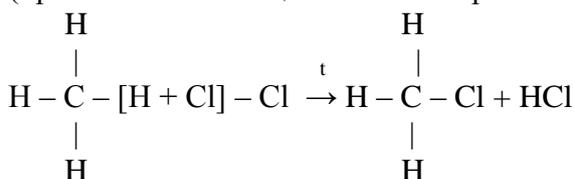


Первым эту реакцию в 1855г. осуществил французский химик А. Вюрц (реакция Вюрца).

Физические свойства. Метан – газ без цвета и запаха, почти в 2 раза легче воздуха, мало растворим в воде. Этан, пропан, бутан при нормальных условиях – газы, от пентана до пентадекана – жидкости, а следующие гомологи – твердые вещества. Пропан и бутан под давлением могут находиться в жидком состоянии и при обыкновенной температуре.

С увеличением относительных молекулярных масс предельных углеводородов закономерно повышаются их температуры кипения и плавления.

Химические свойства. 1. Наиболее предельными реакциями предельных углеводородов являются реакции замещения. Так, например, при освещении метан реагирует с хлором (при сильном освещении может произойти взрыв):



### Хлорметан, или хлористый метил

Фактически реакции предельных углеводородов с галогенами происходят более сложно. Нам уже известно, что при поглощении световой энергии молекулы хлора распадаются на атомы.

Атомы хлора с одним не спаренным электроном химически очень активны. При их столкновении с молекулой метана происходит реакция, в результате которой образуется свободный химически очень активный радикал метил.

Активность радикала метила тоже объясняется наличием не спаренного электрона (неиспользованной валентности).

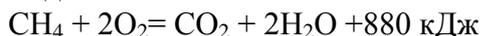
Частицы, имеющие не спаренные электроны обладающие в связи с этим неиспользованными валентностями, называются свободными радикалами.

Из вышесказанного следует, что реакция метана с хлором протекает по свободнорадикальному механизму. Радикал метил (который существует лишь несколько тысячных долей секунды) реагирует с молекулой хлора, разрывает связи между атомами и отщепляет свободные атомы хлора с не распаренными электронами. Таким образом рождаются новые химически активные частицы, которые вызывают дальнейшие превращения. Примером является взаимодействие хлора с водородом.

Реакции, в результате которых происходит цепь последовательных превращений называются цепными реакциями.

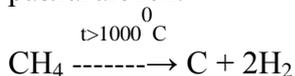
Аналогично реагируют с хлором этан, пропан и другие предельные углеводороды. Образовавшиеся вещества называются галогенопроизводными. Многие из них используются в качестве растворителей. Так как предельные углеводороды реагируют с галогенами только при повышенной температуре или под воздействием света, бромную воду при обычной температуре они не обесцвечивают. Все предельные углеводороды

горят с образованием оксида углерода (IV) и воды. Метан горит бесцветным пламенем, с выделением теплоты:

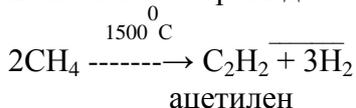


Смесь метана с кислородом (в объемном отношении 1:2) или с воздухом (1:10) при поджигании сгорает со взрывом. Взрыв может происходить и при других объемных отношениях смеси предельных углеводородов с воздухом. Поэтому смеси метана, этана, пропана и бутана с воздухом очень опасны. Они иногда могут образовываться в каменноугольных шахтах, заводских котельных, в мастерских и жилых помещениях.

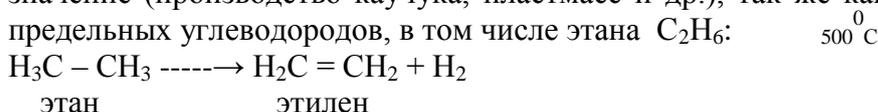
При сильном нагревании (выше  $1000^{\circ}\text{C}$ ) без доступа воздуха предельные углеводороды разлагаются:



Если метан нагреть до более высокой температуры ( $1500^{\circ}\text{C}$ ), то реакция происходит так:

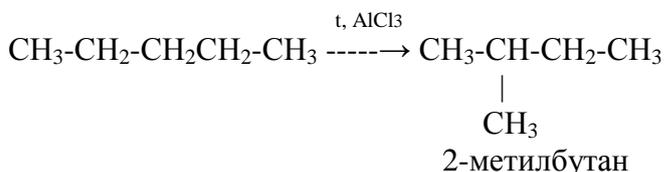


Эта реакция дегидрирования (отщепления водорода) имеет большое промышленное значение (производство каучука, пластмасс и др.), так же как и дегидрирование других предельных углеводородов, в том числе этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ :

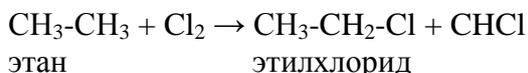


Этилен широко используют в производстве спирта, синтетических каучуков и других веществ.

4. Углеводороды нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании подвергаются реакциям изомеризации и превращаются в углеводороды разветвленного строения:

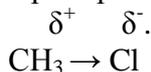


Взаимное влияние атомов в молекулах галогенопроизводных углеводородов. Самое характерное химическое свойство предельных углеводородов – реакция замещения. Примером такой реакции являются взаимодействие предельных углеводородов с галогенами. Мы подробно рассмотрели реакцию метана с хлором. Аналогично с галогенами реагируют и другие предельные углеводороды:



Галогенопроизводные углеводороды обладают некоторыми особенностями. Согласно теории А.М. Бутлерова, это объясняется взаимным влиянием атомов и атомных групп в химических соединениях. С точки зрения современных представлений об электронных облаках и их взаимном перекрывании с учетом электроотрицательности химических элементов взаимное влияние атомов и атомных групп, например, в метилхлориде объясняется так. У атомов хлора электроотрицательность больше, чем у атомов углерода. Поэтому электронная плотность связи (область перекрывания электронных облаков) смещена от атома углерода в сторону атома хлора. Вследствие этого атом хлора приобретает частично отрицательный заряд, а атом углерода частично положительный заряд.

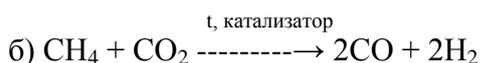
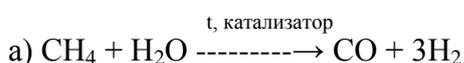
Приобретенные частичные заряды обозначаются  $\delta^+$   $\delta^-$ .



Влияние атома хлора распространяется не только на атом углерода, но и на атом водорода. Из-за этого электронная плотность от атомов водорода смещается в сторону атомов углерода и химические связи между атомами водорода и углерода становятся более полярными. В результате атомы водорода в молекуле метилхлорида оказываются менее прочно связанными с атомом углерода и легче замещаются на хлор, чем первый атом водорода в молекуле метана. Из-за смещения электронных плотностей от атома водорода к атому углерода значение положительного заряда последнего уменьшается. Поэтому ковалентная связь между атомами углерода и хлора становится менее полярной и более прочной.

Применение метана очень разнообразно. В виде природного газа метан широко используется в качестве топлива. Метан является исходным продуктом для получения метанола, уксусной кислоты, синтетических каучуков, синтетического бензина и многих других ценных продуктов. Для синтеза многих упомянутых продуктов в промышленности используется так называемый синтез-газ, который получают из метана. Обычно объемный (молярный) состав этого газа соответствует смеси, состоящей из одного объема окиси углерода (II) и двух объемов водорода ( $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) синтез-газ можно получить: 1) в газогенераторах и 2) из метана.

Для получения синтез-газа из метана обычно используются два процесса, протекающие при  $800-900^\circ\text{C}$  и в присутствии катализаторов ( $\text{Ni}$ ,  $\text{MgO}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):



На производстве часто одновременно проводятся обе реакции. Большое практическое значение имеют и хлорпроизводные метана. Например, *хлорметан*  $\text{CH}_3\text{Cl}$  – газ, который легко сжигается и при последующем испарении поглощает большое количество теплоты. Поэтому он применяется в холодильных установках. *Дихлорметан*  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *трихлорметан* (хлороформ)  $\text{CHCl}_3$  и *тетрахлорметан* (тетрахлорид углерода)  $\text{CCl}_4$  – жидкости, которые используются в качестве растворителей.

Средние члены гомологического ряда ( $\text{C}_7\text{-C}_{17}$ ) применяются как растворители и моторное топливо. Высшие алканы – для производства высших жирных кислот, синтетических жиров, смазочных масел и др.

#### Этилен. Гомологи этилена.

Углеводороды ряда этилена по международной номенклатуре называют алкенами.

Химическая формула и строение молекул этилена. Элементный анализ этилена показывает, что в его состав входят примерно 87,5% углерода и 14,3% водорода. Плотность этилена по отношению к водороду равна 14. По этим данным можно найти молекулярную формулу этилена:

$$\text{C:H} = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 7,14 : 14,3 = 1 : 2$$

1

Следовательно, простейшая формула этилена  $\text{CH}_2$ . Молярная масса, соответствующая этой формуле, следующая:

$$\text{M} = 12 + 2 = 14; \quad \text{M} = 14 \text{ г/моль}$$

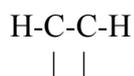
На основе закона Авогадро находим истинную молярную массу этилена:

$$\text{M} = 2D(\text{H}_2) = 2 \cdot 14 = 28; \quad \text{M} = 28 \text{ г/моль}$$

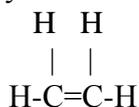
Отсюда следует, что простейшую формулу нужно удваивать. Поэтому молекулярная формула этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Если между двумя взаимно связанными атомами углерода разместить четыре атома водорода, то структурную формулу этилена следовало бы изобразить так:





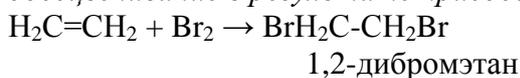
Однако, свободных связей в молекуле не должно быть, поэтому в структурной формуле и сокращенной структурной формулы этилена изображают двойную связь:



Следовательно, в отличие от предельных углеводородов в молекулах которых между атомами углерода имеется *одинарная связь*, в молекулах углеводородов ряда этилена между атомами углерода имеется *двa двойная связь*. Поэтому углеводородам ряда этилена можно дать следующие определение:

Углеводороды с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , в молекулах которых между атомами углерода имеется одна двойная связь, называются углеводородами ряда этилена или алкенами.

Экспериментально доказано, что в молекулах этилена и других углеводородов этого ряда одна из двойной связи относительно легко разрывается, а вторая является более прочной. Так, например, если пропустить этилен через бромную воду, то *происходит обесцвечивание в результате присоединения атомов брома*:



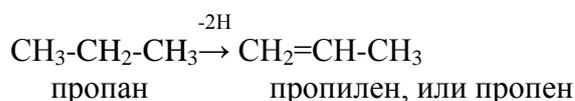
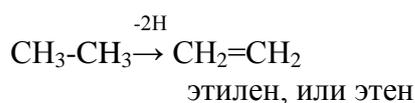
Почему в молекуле этилена одна из двойной связи между атомами углерода является менее прочной? Ответить на этот вопрос можно, основываясь на современных представлениях о  $\pi$ - и  $\delta$ - связях. Следует также вспомнить, что в атоме углерода в результате распаривания 2S-электронов на наружном энергетическом уровне имеются как S, так и P -электроны, облака которых могут подвергаться гибридизации.

В молекуле этилена подвергаются гибридизации одно S- и два P – электронных облаков атомов углерода ( $\text{SP}^2$ -гибридизация). Таким образом каждый атом углерода имеет по три (всего шесть) гибридных электронных облака и по одному (всего два) негибридному облаку. Два из гибридных облаков атомов углерода взаимно перекрываются и образуют между атомами углерода  $\delta$ - связь. Остальные четыре гибридных электронных облака атома углерода перекрываются в той же плоскости с четырьмя S – электронными облаками атомов водорода и также образуют четыре  $\delta$ - связи. Не гибридные 2P- облака атомов углерода взаимно перекрываются в плоскости, которая расположена перпендикулярно плоскости  $\delta$ - связей, т.е. образуется одна  $\pi$ -связь. Следовательно в молекуле этилена между атомами углерода имеется одна  $\delta$ - и одна  $\pi$ -связь. В углеродных соединениях  $\pi$ -связь значительно слабее, чем  $\delta$ -связь. Под воздействием реагентов  $\pi$ -связь легко разрывается.

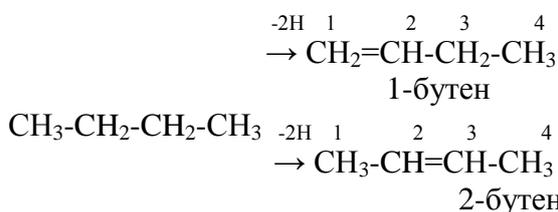
Легко понять, что в молекулах предельных углеводородов атомы углерода могут свободно вращаться вокруг  $\delta$ -связи. Если же между атомами углерода существует не только  $\delta$ -связь, но и  $\pi$ -связь, то такое вращение без разрыва последней не возможно.

Изомерия и номенклатура. Формулы углеводородов ряда этилена можно вывести из соответствующих формул предельных углеводородов.

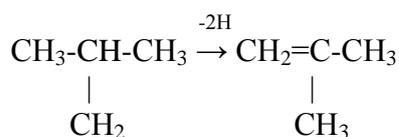
Название углеводородов ряда этилена образуют путем изменения суффикса – ан соответствующего предельного углеводорода на –ен или илен:



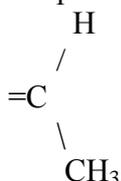
Углеводородов ряда этилена изомерия проявляется не только в строении углеродного скелета, как у предельных углеводородов, но и в положении двойной связи в молекуле. Так, например, от формулы нормального бутана можно вывести формулы двух непредельных изомеров. Чтоб их назвать, атомы углерода нумеруют, начиная с того конца цепи, к которому ближе двойная связь. Положение двойной связи обозначают в начале названия номером того углеродного атома, от которого она начинается:



От формулы 2-метилпропана (изобутана) можно вывести формулу одного непредельного изомера:



У этиловых углеводородов возможна также пространственная изомерия. Так, например, из-за двойной связи в молекулах 2-бутена группы

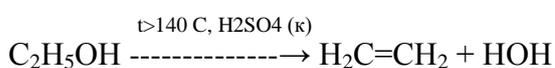


Не может свободно вращаться вокруг своей оси. Поэтому метильные группы в пространстве могут располагаться в двух разных положениях. Если замещающие группы в молекуле изомера находятся по одну сторону двойной связи, то его называют *цис-изомером*, а если по разные – *транс-изомером*.

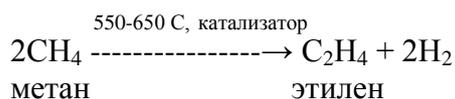
В отличие от известных нам видов изомерии (изомерия углеродного скелета и положения двойной связи) в том случае наблюдается различное размещение в пространстве атомов или атомных групп. Такой вид изомерии называется пространственной или стереоизомерией. Она возможна у непредельных углеводородов, в составе которых есть разные атомы или группы атомов. Поэтому у этилена нет пространственной изомерии.

Получение.

Этилен в лаборатории получают при нагревании смеси этилового спирта кс концентрированной серной кислотой:

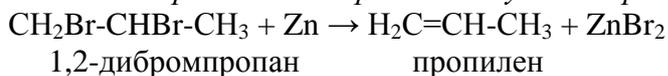


Углеводороды ряда этилена можно получить также дегидрированием предельных углеводородов:



На производстве этилен получают из природного газа и при процессах крекинга и пиролиза нефти.

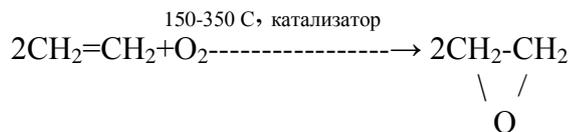
Углеводороды ряда этилена можно получить при взаимодействии дигалогенопроизводных предельных углеводородов с металлами:





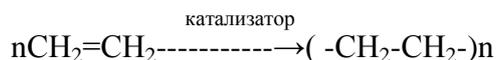
Этиленгликоль широко применяется для производства маломерзающих жидкостей антифризов, а также синтетического волокна лавсана, взрывчатых веществ.

Большое промышленное значение имеет частичное окисление этилена кислородом воздуха:



Оксид этилена используют для синтеза различных органических веществ, для производства уксусного альдегида, синтетических моющих средств, лаков, пластмасс.

Реакции полимеризации. При повышенной температуре, давлении и в присутствии катализаторов молекулы этилена соединяются друг с другом вследствие разрыва двойной связи. В упрощенном виде эту реакцию можно отразить так:



Полиэтилен (политен) – соединение с массой, выражаемой десятками и сотнями тысяч атомных единиц массы.

Процесс соединения многих одинаковых молекул в более крупные называется реакцией полимеризации.

#### Контрольные вопросы:

1. Назовите десять предельных и непредельных углеводородах.
2. Как получают предельные и непредельные углеводороды.
3. Каковы их физико – химические свойства
4. Напишите структурные формулы предельных и непредельные углеводородах.

## Лекция -18.

### Тема: Химия полимеров, способы получения полимеров. Химические свойства

**Цель:** Дать знания студентам о синтетических высокомолекулярных веществах и полимерах.

#### План:

- 1.Получение полимеров.
- 2.Физические и химические свойства полимеров.
- 3.Синтетические каучуки.
- 4.Синтетические волокна.

#### Литература

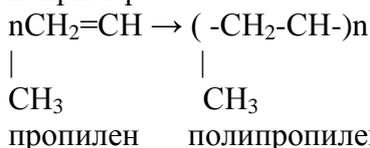
1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### Основное содержание

Понятие о высокомолекулярных соединениях.

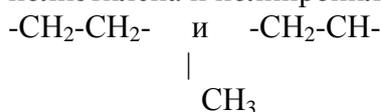
Полимеры, получаемые в реакциях полимеризации. Строение молекул.

Вы уже ознакомились с реакцией полимеризации этилена. Она характерна для многих органических веществ, в молекулах которых имеются двойные или тройные связи, например:



В результате таких реакций образуются высокомолекулярные соединения, которые называются *полимерами* (греч. «поли» - много, «мерос» - часть). Вещества из которых получают полимеры, называют *мономерами*, а молекулы полимеров – *макромолекулами* (греч «макрос» - большой, длинный).

Буква n показывает сколько молекул мономера взаимно соединилось в процессе полимеризации; её называют *степенью полимеризации*, а многократно повторяющиеся в макромолекуле группы атомов – *структурными звеньями*, например, структурные звенья полиэтилена и полипропилена такие:

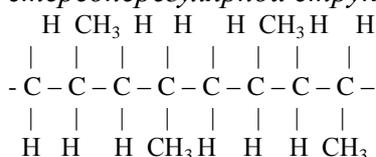


Характерно, что степень полимеризации не является величиной постоянной. Так, при полимеризации этилена могут образовываться макромолекулы, у которых число n колеблется от 300 до 100000 тысяч. Поэтому обычно указываемая для данного полимера относительная молекулярная масса, является его средней молекулярной массой.

Рассмотрим два представителя полимеров – *полиэтилен* и *полипропилен*. Они относятся к так называемым линейным полимерам, хотя фактически имеют зигзагообразное

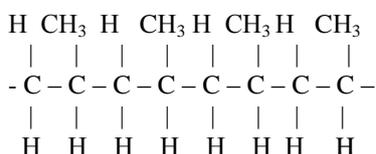
строение. Их молекулы сильно изогнуты в различных направлениях, иногда даже свернуты в клубки.

В процессе полимеризации, например, пропилена, может образоваться полимер со *стереонерегулярной структурой*:

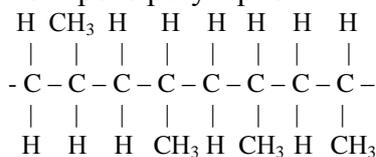


Стереонерегулярной эта структура называется потому, что радикалы – CH<sub>3</sub> в ней размещены хаотически – по одну и другую сторону цепи. Обычно в процессе полимеризации образуются полимеры со стереонерегулярной структурой.

Ученые установили, что качество полимеров значительно улучшается, если образовавшийся полимер имеет *стереорегулярную структуру*. Но для получения таких полимеров требовалось изыскать особые условия (специфические катализаторы, оптимальные температура и давление). Таким путем удалось, например, полипропилен со стереорегулярной структурой. Для полипропилена стереорегулярность характеризуется двумя вариантами строения углеродной цепи в макромолекуле. В одном случае метильные радикалы расположены только по одну сторону углеродной цепи:



В другом случае метильные радикалы расположены по обе стороны углеродной цепи, но строго регулярно:



Этот пример еще раз подтверждает тезис А.Б. Бутлерова о том, что свойства веществ, в том числе и полимеров, зависят от их строения.

**Получение.** Ещё недавно полиэтилен (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> получали под высоким давлением при повышенной температуре. Реализация такого производственного процесса была весьма сложной, последнее время полимеризацию проводят при атмосферном давлении в комнатной температуре в присутствии *триэтилалюминия* и *хлорида титана (IV)*.

**Физические свойства.** Полиэтилен значительно легче воды, его плотность примерно 0,92 г/см<sup>3</sup>. Он эластичен, в тонком слое бесцветный, прозрачный, на ощупь несколько жирный, напоминающий парафин. Если кусочек полиэтилена нагреть, то уже при температуре 110 °С, он становится мягким и легко изменяет форму. При охлаждении полиэтилен затвердевает и сохраняет приданную ему форму.

Свойства тел изменять форму в нагретом состоянии и сохранять её после охлаждения называют *термопластичностью*.

**Химические свойства.** Полиэтилен и полипропилен обладают свойствами предельных углеводородов. При обычных условиях эти полимеры не реагируют ни с серной кислотой, ни со щелочами. Концентрированная (дымящая) азотная кислота разрушает полиэтилен, особенно при нагревании. Они не обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия даже при нагревании.

**Применение.** Полиэтилен и полипропилен химически устойчивы, механически прочны, поэтому их широко применяют при изготовлении оборудования в различных отраслях промышленности (аппараты, трубы, сосуды). Они обладают высокими электроизоляционными свойствами. Полиэтилен и полипропилен в тонком слое хорошо

пропускают ультрафиолетовые лучи. Пленки из этих материалов используются вместо стекла в парниках и теплицах. Их применяют также для упаковки разных продуктов.

Полимеры, получаемые в реакциях поликонденсации. Строение молекул. С реакциями поликонденсации мы уже ознакомились при изучении свойств полисахаридов, аминокислот. Теперь рассмотрим, как при реакции поликонденсации образуются фенолформальдегидные смолы. Нам уже известно, что в молекуле фенола в положениях 2,4 и 6 атомы водорода весьма подвижны, а для альдегидов характерны реакции присоединения, обусловленные наличием в них  $\pi$  – связи.

При повышенной температуре и давлении между разветвленными молекулами полимера происходит химическое взаимодействие и образуется полимер с пространственной структурой. Такой материал теряет термопластичность и становится более прочным.

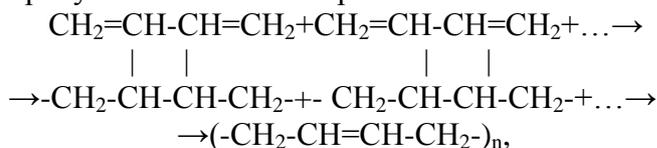
Полимеры, которые при повышенной температуре не размягчаются и не плавятся в отличие от термопластичных полимеров, называются *термореактивными*.

Применение. Из фенолформальдегидного полимера (смолы), добавляя различные наполнители (древесная мука, хлопчатобумажная ткань, различные красители и т.д.), получают фенолформальдегидные пластмассы, которые сокращенно называют *фенопластами*.

### Синтетические каучуки

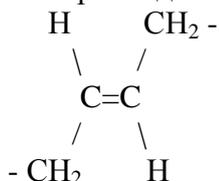
**Получение.** В настоящее время для получения синтетических каучуков в основном используются углеводороды, содержащиеся в нефтяных газах и продуктах переработки нефти.

Производство бутадиенового каучука основывается на полимеризации 1,3 – бутадиена в присутствии катализатора:



где n может достигать нескольких тысяч.

Однако, оказалось  $\text{CH}_2$ - в звеньях макромолекул в отличие от природного каучука расположены по разные стороны двойной связи, т.е. находятся в *транс*-положении:



В последствии на основе изучения пространственного строения природного каучука ученым удалось решить проблему синтеза дивинилового и изопренового каучуков стереорегулярного строения.

Уравнение реакции образования синтетического изопренового каучука аналогично уравнению реакции, аналогично уравнению реакции образования природного каучука.

Некоторые синтетические каучуки получают из различных мономеров в результате их совместной полимеризации, называемой *сополимеризацией*. Так, например, при сополимеризации 1,3-бутадиена со стиролом синтезируют бутадиен стирольный каучук:

Процесс вулканизации синтетических каучуков аналогичен процессу вулканизации природного каучука.

### Синтетические волокна.

Из жизненного опыта вам известны природные волокна (льняные, шерстяные, хлопковые, шелковые). При изучении химических свойств целлюлозы вы ознакомились с представителем искусственных волокон – ацетилцеллюлозой (ацетатным шелком).

Капрон относится к полиамидным волокнам. Для его производства используются некоторые аминокислоты, например, капролоктан. Его можно рассматривать как продукт

внутримолекулярного взаимодействия карбоксильной группы и аминогруппы – 6-аминогексановой кислоты:

Капроновые ткани устойчивы к истиранию и не мнутся при деформации. Однако они разрушаются кислота и не выдерживают высоких температур, поэтому их нельзя гладить горячим утюгом.

Из капрона делают кордную ткань, которая служит каркасом для авто и авиапокрышек, шины с кордом из капрона более высокоустойчивы, чем шины с вискозом и хлопчатобумажным кордом.

Капроновая смола используется для получения пластмасс из них изготавливают различные детали машин шестерни, вкладыши для подшипников и т.д. Предметы из капроновых пластмасс обладают большой прочностью и износоустойчивостью.

Лавсан – полиэфирное волокно. По составу лавсан – сложный эфир терефталевой кислоты и этиленгликоля. С этиленгликолем вы уже знакомы – это двухатомный спирт  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Чтобы понять, что такое терефталевая кислота, вспомним процесс окисления толуола, в результате которого образуется бензойная кислота. Сходным образом окисляется п-ксилол с образованием терефталевой кислоты.

Волокно лавсан добавляют к шерсти для изготовления не мнущихся высококачественной ткани и трикотажа. Его применяют также для производства транспортных лент, ремней парусов, занавесей и т.д.

### **Контрольные вопросы:**

1. Какие вещества относятся к полимерам?
2. Каким способом получают полимеры?
3. Назовите физические и химические свойства полиэтилена и полипропилена?
4. Расскажите как получают синтетические каучуки?
5. Расскажите что вы знаете о синтетических волокнах?

## Лекция №19

### **Тема: Химия и охрана окружающей среды**

**Цель:** Изучить загрязнение атмосферы земли и глобальные экологические проблемы

#### **План**

1. Состав атмосферы
2. Фотосинтез озона.
3. Глобальные экологические проблемы.

#### **Литература**

1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г
5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.

#### **Основное содержание**

Происхождение атмосферы Земли. Атмосфера начала образовываться вместе с формированием Земли. В процессе эволюции планеты и по мере приближения ее параметров к современным значениям произошли принципиально качественные изменения ее химического состава и физических свойств. Согласно эволюционной модели, на раннем этапе Земля находилась в расплавленном состоянии и около 4,5 млрд. лет назад сформировалась как твердое тело. Этот рубеж принимается за начало геологического летоисчисления. С этого времени началась медленная эволюция атмосферы. Некоторые геологические процессы, (например, излияния лавы при извержениях вулканов) сопровождалась выбросом газов из недр Земли. В их состав входили азот, аммиак, метан, водяной пар, оксид СО и диоксид СО<sub>2</sub> углерода. Под воздействием солнечной ультрафиолетовой радиации водяной пар разлагался на водород и кислород, но освобожденный кислород вступал в реакцию с оксидом углерода, образуя углекислый газ. Аммиак разлагался на азот и водород. Водород в процессе диффузии поднимался вверх и покидал атмосферу, а более тяжелый азот не мог улечься и постепенно накапливался, становясь основным компонентом, хотя некоторая его часть связывалась в молекулы в результате химических реакций (см. ХИМИЯ АТМОСФЕРЫ). Под воздействием ультрафиолетовых лучей и электрических разрядов смесь газов, присутствовавших в первоначальной атмосфере Земли, вступала в химические реакции, в результате которых происходило образование органических веществ, в частности аминокислот. С появлением примитивных растений начался процесс фотосинтеза, сопровождавшийся выделением кислорода. Этот газ, особенно после диффузии в верхние слои атмосферы, стал защищать ее нижние слои и поверхность Земли от опасных для жизни ультрафиолетового и рентгеновского излучений. Согласно теоретическим оценкам, содержание кислорода, в 25 000 раз меньше, чем сейчас, уже могло привести к формированию слоя озона со всего лишь вдвое меньшей, чем сейчас, концентрацией. Однако этого уже достаточно, чтобы обеспечить весьма существенную защиту организмов от разрушительного действия ультрафиолетовых лучей.

Таблица 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРЫ	
Газ	Объемное содержание, %
Водород Н <sub>2</sub>	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$
Кислород О <sub>2</sub>	21
Озон О <sub>3</sub>	$\sim 10^{-5}$
Азот N <sub>2</sub>	78
Углекислый газ СО <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{-5}$
Водяной пар Н <sub>2</sub> О	$\sim 0,1$
Угарный газ СО	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Метан СН <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Аммиак NH <sub>3</sub>	$\sim 10^{-5}$
Двуокись серы SO <sub>2</sub>	$\sim 5 \cdot 10^{-9}$
Гелий He	$5 \cdot 10^{-4}$
Неон Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Аргон Ar	0,9
Криптон Kr	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Ксенон Xe	$8,7 \cdot 10^{-6}$
Средняя молекулярная масса 28,8	

2. Озон, или трехвалентный кислород, возможно, является одним из самых загадочных компонентов воздуха, которым мы дышим.

С одной стороны, его считают вредным, его большие концентрации могут плохо воздействовать на наши легкие. С другой стороны, этот газ является великолепным природным очистителем воздуха.

Истина кроется в понимании природы озона, в механизме его образования, а также его участии в решении проблем загрязнения окружающего нас воздуха. Кроме того, надо сравнивать неблагоприятные для здоровья человека последствия, которые вызваны озоном и те, что вызваны окружающей нас загрязненной средой. Озон обычно относят к веществам, загрязняющим воздух. При этом приводят в пример такие большие города, как Лос-Анжелес.

Озон действительно входит в состав смога. Но он также является компонентом и самого чистого наружного воздуха. В районах с незагрязненным воздухом озон получается под действием ультрафиолетового спектра солнечного излучения в результате того, что оксид азота вступает в реакцию с природными источниками метана (сельскохозяйственными и животноводческими), а также с гидрокарбонатными составляющими изопрена, которые выделяются деревьями и кустарниками. Кстати, озон всегда будет выделяться там, где имеются гидрокарбонаты, сильное солнечное излучение и источник влаги.

Все районы, считающиеся наиболее благоприятными с точки зрения чистоты воздуха, имеют высокий уровень содержания в нем естественного озона. Озон также получается в природных условиях во время грозы, в результате электрических разрядов. Такие разряды создают тот свежий запах, который мы называем "чистым воздухом" или "запахом свежести выстиранного белья".

В районах мегаполисов озон тоже получается двумя путями.

Первый из них - это прямой выброс в атмосферу химикатов, получаемых в ходе технологических процессов. В частности, под действием ультрафиолетовых лучей в

результате реакции формальдегида, ксилена и олефина с оксидами азота. При этом количество вредных выбросов уменьшается.

Второй путь получения озона связан с фотохимическими реакциями, происходящими во время автомобильных выхлопов или сжигания мусора. В последнем случае озон получается из выбросов гидрокарбонатов, но и здесь это помогает уменьшить количество вредных химикатов.

Естественно, самая большая концентрация озона будет присутствовать в районах с высоким содержанием неокисленных или несгоревших гидрокарбонатов. Именно это обстоятельство стало причиной того, что именно озон стал рассматриваться как источник смога, тем более что он является одним из веществ, получаемых в этом процессе.

Еще одной проблемой, связанной с качеством воздуха, которым мы дышим, является большое количество присутствующих в нем несгоревших гидрокарбонатов. Количество вредных выбросов, получаемых в результате технологических процессов тяжелой промышленности и автомобильного транспорта, является огромным. Несмотря на то, что озон и гидрокарбонаты уничтожают друг друга, в атмосфере существует достаточное количество и того, и другого, чтобы создавать проблемы.

Как заметил в своей монографии "Токсичность и эволюция" специалист-токсиколог, д-р Роберт Олсерст (токсикология - это наука о ядах) каждое химическое вещество имеет различную степень воздействия на биологическую систему - от нулевого эффекта до летального." Добавим к сказанному: каждое химическое вещество может быть токсичным, все дело в его дозе. Слишком большое количество любого вещества может нанести вред биологической системе.

Озон не является исключением. Очень высокая его концентрация вредна для организма. Однако, в случае смога, исследования показывают, что не озон, а другие компоненты смога (оксиды азота, оксиды серы, серная кислота, молекулы азотной кислоты и гидрокарбонатная суспензия) являются действительно опасными для здоровья.

К сожалению, тема смога и озона сменилась в человеческом понимании на обсуждение темы загрязнения воздуха, тем самым оставив без внимания положительные свойства озона как природного вещества, очищающего воздух. Упор, сделанный на смоге как на факторе загрязнения воздуха, не дал людям возможности увидеть гораздо большую по важности проблему - проблему качества воздуха в помещениях.

В воздухе помещений существует та же смесь химических веществ, что и в смоге. Единственное отличие заключается в их концентрации и недостатке средств очистки воздуха.

Какие же источники загрязнения существуют? Вот наиболее встречающиеся:

1. Само здание и его обстановка выделяют опасные для здоровья вещества, такие как формальдегид и старин. Источниками загрязнения могут служить и стены, потолки, ковры, а также всевозможные искусственные покрытия.
2. Химические вещества, случайно попавшие в помещение, в том числе оставшиеся на одежде после химчистки, гидрокарбонаты от автомобильных выхлопов, осевшие на одежде и другие.
3. Всевозможные чистящие средства.
4. Табачный дым и 3600 химических веществ из этого дыма.
5. Органические вещества от насекомых, домашних животных и т.п.
6. Плесень, грибки и бактерии.

Интересно отметить, что большинство загрязняющих воздух веществ имеет органическую природу, и наоборот, химические вещества, которые мы считаем проблемой, являются природными компонентами воздуха и не загрязняют его.

Для того чтобы химические вещества стали опасными, их доза должна превысить предельно допустимый уровень. Дозировка - это зависимость концентрации от времени воздействия. Даже небольшое количество загрязняющих воздух веществ вызовет неблагоприятные последствия, если время их воздействия достаточно велико. Эти

неблагоприятные последствия сказываются настолько постепенно, что их порой невозможно связать с той причиной, которая их вызвала.

Так, например, постепенное учащение приступов головной боли у человека мало кто может связать с переездом в новый дом или установкой новой мебели, так же как причиной детской аллергии вряд будет, по мнению взрослых, загрязненный воздух в детской, которым ребенок дышит с самого рождения. Сверхподвижность детей никто не связывает с изменениями в окружающей среде.

Эти изменения стали заметно прогрессировать со времени введения первого эмбарго на жидкое и твердое топливо, когда уменьшилась цена на электроэнергию, в связи с чем люди стали часто пользоваться электроприборами для кондиционирования окружающего нас воздуха.

С тех пор мы намеренно уничтожаем весь свежий воздух в помещениях. Мы фактически "запираем" все вредные вещества в комнате и уничтожаем озон - единственный химический элемент, обладающий способностью восстанавливать чистоту воздуха.

Озон, наиболее мощный из встречающихся в природе окислителей, обладает способностью разрушать большинство органических соединений, загрязняющих воздух в помещениях. Озон, присутствующий в наружном воздухе, исчезает из него внутри зданий. Из-за того, что он постоянно реагирует с другими химическими соединениями, его количество постоянно уменьшается. При концентрации 30 частиц на миллиард озон полностью превращается в кислород за период от 20 до 50 минут (в зависимости от различных условий). До тех пор, пока первоначальный уровень озона в помещении не будет искусственно восстановлен, его концентрация будет равна нулю.

#### ГЛОБАЛЬНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Человек загрязняет атмосферу тысячелетиями, однако период употребления огня был незначительным. Большое загрязнение атмосферы началось с началом работы промышленных предприятий. Все выбросы в природу вредных веществ, таких как оксид углерода, сернистый ангидрид, сероводород и сероуглерод, окислы азота, соединения фтора и хлора не только приводят к гибели окружающей нас флоры и фауны, но и усугубляют нашу жизнь на планете Земля.

Основные вредные примеси пирогенного происхождения:

А) Оксид углерода.

Получается при не полном сгорании углеродистых веществ. В воздух он попадает в результате сжигания твердых отходов, с выхлопными газами и выбросами промышленных предприятий. Ежегодно этого газа попадает в атмосферу не менее 1250 млн.т.

Это соединение углерода способствует повышению температуры на планете, и созданию парникового эффекта – глобальной проблемы № 1,

Данная проблема характеризуется тем, что на планете зимой выпадает большое количество снега, при таянии которого добавляется вода в океаны и моря, подтопля территории суши. За последние несколько лет на Земле насчитывают более 60 наводнений, которые принесли вред не только природе, но и человеку.

Есть много ярких примеров, которые не дают нам забыть о парниковом эффекте:

Глобальные изменения климата, засухи, смерчи там, где их никогда не было.

16 июня 2004 года на самом теплом континенте нашей планеты, в Африке, выпали осадки в виде снега, которые привели к замешательству людей во многих странах мира.

Также замечено большое таяние ледников в Антарктиде. А это уже серьезно, если половина ледников уйдет в океан и растает, то произойдет большой подъем уровня воды, которая может затопить половину земной суши. Например, такие города и страны, как Венеция, Китай и т.д.

Этой зимой во многих относительно теплых странах Европы, таких, как Болгария, мороз достигал отметки –35 градусов.

Б) Окислы азота.

Основными источниками выброса являются предприятия, производящие азотные удобрения, азотную кислоту и нитраты, анилиновые красители, вязкозный шелк. Количество выбросов составляет 20 млн.т. в год.

В) Соединение фтора и хлора.

Источниками являются предприятия по производству алюминия, эмалей, стекла, керамики, стали, соляной кислоты, органических красителей, соды. Поступают в атмосферу в виде газообразных веществ – разрушающих слой атмосферы.

Вторая проблема – это проблема загрязнения Мирового океана.

Нефть и нефтепродукты

Нефть представляет собой вязкую маслянистую жидкость, имеющую темно-коричневый цвет, которую добывают в больших количествах, с целью приумножить свое благосостояние, тем самым не заботясь о том, что природа гибнет, разрушается тонкий атмосферный слой биосферы. «В какой природе будут жить наши любимые дети, правнуки и т. д. ?» - такой вопрос должен встать у всех людей, населяющих планету Земля. Ведь 98 % нефти оказывают ядовитое влияние для окружающую среду.

Из-за незначительных утечек ежегодно теряется 0,1 млн. т нефти, большие массы которых поступают в моря и реки, с бытовыми и ливневыми стоками. Попадая в морскую среду, нефть сначала растекается в виде пленки, губительной для всего живого в океане. По цвету пленки можно определить ее толщину:

Третья не менее важная проблема – это разрушение озонового слоя атмосферы, озоновые дыры.

Озоновые дыры появились недавно. Озон является важным компонентом, который защищает нас от вредных веществ, которые поступают из космоса. Прежде всего, это «звездная пыль» или можно назвать ее - «обломки звезд». Озоновые слои биосферы защищают нас от множества катаклизмов. Но человек, сам того не замечая, ухудшает эти слои, приводя себя постепенно к гибели. Уже сейчас многие люди задают вопрос: «Почему многие сердечники, чувствуют себя плохо. Не связано ли это со взрывами на солнце?». Конечно же, связано, ведь в тонком слое атмосферы появились дыры, пропускающие солнечные лучи к нам на землю, которые вызывают не только сердечные приступы у взрослого населения, но и увеличивают риск заболевания раком кожи от излишнего ультрафиолетового излучения.

Четвертая проблема – это кислотные атмосферные осадки, выпадающие на сушу.

Одна из острейших глобальных проблем человечества и современности – это проблема возрастающей кислотности атмосферных осадков и почвенного покрова. Районы кислых почв не знают засух, но их естественное плодородие понижено и не устойчиво; они быстро истощаются и имеют низкую урожайность. Кислотные дожди вызывают не только подкисление поверхностных вод и верхних горизонтов почв. Кислотность с нисходящими потоками воды распространяется на весь почвенный профиль и вызывает значительное подкисление грунтовых вод. Кислотные дожди возникают в результате хозяйственной деятельности человека, сопровождающейся эмиссией колоссальных количеств окислов серы, азота, углерода. Эти окислы, поступая в атмосферу, переносятся на большие расстояния, взаимодействуют с водой и превращаются в растворы смеси сернистой, серной, азотистой кислоты, которые выпадают в виде «кислых дождей», взаимодействуя с растениями, почвами и водами. Их главными источниками являются: сжигание сланцев, нефти, угля, газа. Хозяйственная деятельность человека вдвое увеличила поступление в атмосферу окислов серы и азота. Все это сказалось на здоровье, как людей, так и их домашнего скота, который идет на пищевое потребление.

Например, у людей может возникнуть облысение, кожа на руках и ногах покрывается язвами и т.д. Все это я не буду описывать, так как это не из приятного, кому понравится услышать о том, что все дожди с примесями кислотных осадков.

Если смотреть широко, то, можно сказать, что человек сам создает себе проблемы, и не просто проблемы, а глобальные, такие как: уничтожение лесов, растений и животных, плодородных почв, появление радиоактивных зон. Первая и вторая Мировые войны привели к гибели не только миллионов людей, но и многих растений и животных. Что ожидает нас, если случится третья Мировая война?

К чему приводят попытки человека «подправить» природу?

Возьмем пример Аральского моря. Как люди радовались, что в теплые, засушливые места строители провели каналы, «Каракульские каналы». Но что оказалось, эти места содержат залежи соли. Засоленные степи превратили пресную воду в соленую и не пригодную для питья. Соленой стала и земля, некоторые цветы и растения погибли. Но самое ужасное в другом, ветер перенес воздушные пары, капли, на близь лежащие поселения. В результате этого матери не могут кормить своих детей настоящим молоком, т.к. это молоко отравлено. Погибло много младенцев, прежде чем разобрались, в чем дело и всем людям произвели очистку организма от вредных солей.

Охрана природы – задача нашего века, проблема, ставшая социальной.

Необходимо снова и снова возвращаться к ней.

Многие считают, что все поправимо и мы еще успеем справиться со всеми трудностями, которые появились.

Однако, глобальные экологические проблемы не будут ждать, когда мы начнем их исправлять.

Человечество так просто не откажется от многих предприятий и вещей, которые помогают нам создавать повседневную комфортную жизнь и, как нам кажется, решают многие наши житейские проблемы.

Важной задачей является осознание проблемы охраны окружающей нас среды обитания, которая должна опираться на экологическое отношение человека, выступающего в мире Природы мощной преобразующей силой.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Каков химический состав атмосферы?
2. Что такое озон?
3. Назовите основные вредные примеси атмосферы?
4. Что такое кислотные осадки?
5. Охрана окружающей среды.

## **Список литературы**

### **Основная литература**

- 6.1. Ахметова Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М. 1981 г.
- 6.2. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. «Химия», Ленинград, 1987г.
- 6.3. Некрасов В.Б. Основы общей химии. Изд. «Химия», М. 1971г
- 6.4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Изд. «Химия», М.1983г

### **Дополнительная литература**

- 6.5. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. Москва «МИСИС», 2001г
- 6.6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия Изд. ТПУ. Томск 2003г.
- 6.7. Курнакова Н.С. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. «Химия» М., 2004г.
- 6.8. Гольбрайх Э.Е и др. Сборник задач и упражнений по общей химии. М., 1983г.
- 6.9. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Изд. «Химия», Л. 1983г.