

Министерство Образования Республики Беларусь

Учреждение образования

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Кафедра химии

И. В. БОДНАРЬ, А. П. МОЛОЧКО, Н. П. СОЛОВЕЙ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по курсу Х И М И Я

для студентов специальности

“Программное обеспечение информационных технологий”  
факультета заочного и дистанционного обучения БГУИР

МИНСК 2002

# ВВЕДЕНИЕ

## 1. Роль химии в развитии современной техники

Химия – наука о веществах и их превращениях, сопровождающихся изменением их физических и химических свойств. Она является одной из фундаментальных естественных наук, знание которой необходимо для плодотворной творческой деятельности современного специалиста любой специальности.

В практической жизни человека химия играет исключительно важную роль. Нет почти ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Особенно велика ее роль в развитии микроэлектроники, электро- и радиотехники, автоматики и телемеханики, вычислительной техники, космической техники, систем связи, технологии производства радиоэлектронных и электронно-вычислительных систем. Интересы этих отраслей требуют от химической науки новых конструкционных материалов, высококачественных диэлектриков, прецизионных сплавов, сверхтвердых, сверхчистых, сверхпроводящих материалов с комплексом определенных порой уникальных физико-химических и электрофизических свойств, которыми не обладают природные вещества.

Для современного развития РЭС и ВТ характерна непрерывная смена поколений РЭС и ЭВС, которая требует совершенствования существующих и создания принципиально новых технологических методов, более совершенных устройств, в основе которых лежат физико-химические процессы и закономерности, трудности выявления которых, наряду с другими, связаны с недостаточным уровнем знаний о степени их влияния на качество выпускаемых приборов. В то же время стабильность характеристик приборов и их качество зависят не только от правильного выбора материалов и их термодинамической совместимости, но от характера взаимодействия их с окружающей средой, природы физико-химических явлений и процессов протекающих на их поверхности.

Для решения указанных выше проблем современный инженер должен обладать фундаментальными знаниями в области химии, позволяющими ему самостоятельно ориентироваться и разобраться в специальных вопросах, а также, используя новейшие достижения в области смежных наук, грамотно ставить перед другими специалистами определенные технические задачи.

Интенсификация производственной деятельности выдвигает ряд проблем, связанных и с охраной окружающей среды, с соблюдением экологических требований, решение которых невозможно без понимания химических законов и процессов.

Предлагаемый курс лекций направлен на самостоятельную подготовку специалистов, которым предстоит работать в отраслях промышленного производства радиотехнического профиля. В него включены теоретические вопросы строения вещества, химической связи и ее реализации в структуре

твердых тел, основные кинетические и термодинамические закономерности протекания физико-химических и электрохимических процессов, химические источники тока, вопросы коррозии металлов и методы защиты. Кроме того введены специальные вопросы, касающиеся химии конструкционных материалов: металлов и полупроводников.

## 2. Основные положения атомно–молекулярной теории в свете современных представлений

Классическое учение о строении вещества базируется, как известно, на атомно-молекулярных представлениях, впервые изложенных М.В. Ломоносовым, согласно которым все вещества состоят из мельчайших, физически неделимых частичек и обладающих способностью к взаимному сцеплению.

Идеи Ломоносова за истекший период времени получили всестороннюю экспериментальную проверку и справедливость их полностью подтверждена.

В основе современного понимания атомно-молекулярного учения лежит принцип дискретности (прерывности) строения вещества: *всякое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из отдельных, очень малых частиц*. Различие между веществами обусловлено различием между их частицами. *Частицы находятся в непрерывном движении и между ними существуют силы взаимодействия*. Для большинства веществ частицы представляют собой молекулы.

**Молекула** - мельчайшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию и сохраняющая химические свойства этого вещества. Молекулы состоят из атомов.

Атом – мельчайшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.

Развитие теоретической химии и растущие потребности практики поставило вопрос о пересмотре ряда положений классического атомно-молекулярного учения.

Опираясь на данные структурной рентгенографии, кристаллохимии, физики твердого тела, современными учеными сформулирован ряд положений, дополняющих и развивающих классическое учение.

1. Молекула является одной из типичных форм существования вещества, но не единственной.

2. Все вещества при обычных условиях в газообразном и парообразном состояниях состоят из молекул ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  и т.д.).

3. Если при обычных условиях вещества находятся в жидком состоянии, то они также состоят из молекул (кроме атомов Hg).

4. В твердом состоянии вещества могут иметь как молекулярное строение (S, Ge,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), так и немолекулярное строение (металлы, окислы Me, алмаз).

Соотношения между массами элементов в образуемых ими соединениях устанавливаются с помощью основных количественных законов химии, получивших название **законов стехиометрии**.

**Стехиометрией** называется совокупность расчетов с использованием химических формул и уравнений химических реакций. Коэффициенты, стоящие в уравнениях, отражающих условия материального баланса, называются **стехиометрическими коэффициентами**.

### 3. Основные законы химии

**Закон сохранения массы и энергии.** Одним из первых и основных законов химии, сформулированных и экспериментально обоснованных М.В. Ломоносовым (1756–1759 гг.), является закон сохранения массы вещества: **Масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе продуктов реакции**.

А.В. Лавуазье – французский ученый, изучая процессы горения и состав различных веществ, подтвердил открытый Ломоносовым закон сохранения массы. При этом он пришел еще к одному очень важному выводу: при химических реакциях остается постоянной не только общая масса, но и масса каждого из элементов, входящих в состав веществ. Следовательно, при химических реакциях элементы не превращаются друг в друга.

В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что между массой тела ( $m$ ) и его энергией ( $E$ ) существует связь, выражаемая соотношением  $E=mc^2$ , где  $c$  – скорость света в вакууме, равная 300000 км/с. По этому закону, если в теле или в системе возникает изменение энергии  $\Delta E$ , то в том же теле происходит эквивалентное изменение массы  $\Delta m=\Delta E/c^2$ .

Закон сохранения массы полностью справедлив только для химических реакций, сопровождающихся небольшим выделением энергии. Если же процессы протекают с выделением значительной энергии (ядерные реакции), то этот закон соблюдается неточно и требует дополнения, т.е. в этом случае необходимо пользоваться законом сохранения массы и энергии вещества.

В общем виде этот закон формулируется следующим образом: **суммарные массы и энергия веществ, вступивших в реакцию, всегда равны суммарным массе и энергии продуктов реакции**.

**Закон постоянства состава.** Вторым по значимости законом является закон постоянства состава, сформулированный Прустом (французский ученый, 1801–1808 гг.). **Каждое химически чистое соединение независимо от способа его получения имеет вполне определенный состав**.

Например,  $H_2O$  (вода). Каким бы способом не была она получена: при горении ли водорода, либо разложением  $Ca(OH)_2$  – отношение массы водорода к массе кислорода всегда остается равным 1:8.

Этот закон утверждался в результате семилетней полемической борьбы Пруста и Бертолле. Последний утверждал, что состав соединения зависит от условий его получения. В 1912–1913 гг. академик Н.С. Курнаков показал, что

справедливы взгляды Пруста и Бертолле, т.е. существуют как соединения постоянного состава (дальтониды), так и переменного состава (бертолиды).

Закону постоянства состава подчиняются только соединения с молекулярной структурой (газы), легкоплавкие твердые тела (лед, тв.  $\text{CO}_2$ , органические соединения – сахар, нафталин и др.).

Соединения, имеющие атомную или ионную структуру, имеют переменный состав и не подчиняются закону постоянства состава.

**Закон кратных отношений.** Опыты показали, что некоторые элементы, взаимодействуя между собой, могут образовывать несколько различных соединений

	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$
На 1 г $\text{N}_2$ приходится $\text{O}_2$	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85

что соответствует отношению 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

В 1803 г. английским ученым Д.Дальтоном был сформулирован закон кратных отношений:

*Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой, как простые целые числа.*

Из закона кратных отношений стало ясно, что наименьшая масса элемента, вступающего в химическую реакцию – это атом, а в молекулу соединения может входить только целое число атомов. Закон кратных отношений также как и закон постоянства состава справедлив только для соединений с молекулярным строением. При этом Дальтон принял, что все атомы каждого химического элемента одинаковы и обладают строго определенной массой. За единицу атомной массы принята  $1/12$  массы атома самого легкого изотопа углерода  $\text{C}^{12}$ .

Итак, атомная масса – это число, которое показывает, во сколько раз масса одного атома больше  $1/12$  массы изотопа углерода  $\text{C}^{12}$ , выраженная в условных единицах.

Молекулярная масса – это число, которое показывает во сколько раз масса 1 молекулы больше  $1/12$  массы изотопа  $\text{C}^{12}$ , выраженная в условных единицах.

Соответственно можно вывести определение молекулярной массы соединений. Молекулярная масса соединений равна сумме атомных масс всех атомов, составляющих молекулу.

Наряду с массами и объемом в химии пользуются также единицей количества вещества, которая называется *молем*. **Моль – количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода  $\text{C}^{12}$ .** В настоящее время число структурных единиц, содержащихся в 1 моле вещества, определено достаточно точно и составляет число Авагадро

$(6,02 \cdot 10^{23})$ . Масса 1 моля вещества называется *молярной массой* и выражается в г/моль.

Следует различать 1 моль атомов Н, 1 моль молекул Н<sub>2</sub>. Молекулярная масса атомов водорода равна 1 а.е.м., а молярная масса 1 моля атомов Н равна 1 г/моль.

Молекулярная масса молекулы Н<sub>2</sub> равна 2 а.е.м., а молярная масса молекулы Н<sub>2</sub> равна 2 г/моль.

Молекулярная масса молекулы О<sub>2</sub> равна 32 а.е.м., а молярная – 32 г/моль.

**Закон эквивалентов.** Одновременно с законом кратных отношений был окончательно сформулирован в результате работ Рихтера, Дальтона, Волластона закон эквивалентов (1804–1814 г.г.):

**Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.**

При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов:

**Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам)**

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad (1)$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  и  $\mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_2$  – массы и эквивалентные массы реагирующих веществ.

**Эквивалентом (Э)** химического элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или  $\frac{1}{2}$  молей атомов кислорода. Эквивалент выражается в молях или г/моль. Эквивалент, выраженный в г/моль называется **эквивалентной массой** (масса 1 эквивалента).

Так, водород в своих соединениях, как правило, одновалентен и его эквивалент равен 1 моль атомов Н или  $\frac{1}{2}$  моля молекулы Н<sub>2</sub>, а эквивалентная масса равна 1 г/моль.

Кислород – двухвалентен, его эквивалент равен  $\frac{1}{2}$  моля атомов О или  $\frac{1}{4}$  моля молекулы О<sub>2</sub>, а эквивалентная масса равна 8 г/моль.

Химический эквивалент элемента можно вычислить исходя из молярной массы его атомов (М) и валентности (В):

$$\mathcal{E} = \frac{M}{V} \quad (2)$$

$$\mathcal{E}_{Al} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль или } 1/3 \text{ моля атомов Al.}$$

Из соотношения (2) следует, что элемент, проявляющий в соединениях переменную валентность, имеет несколько значений эквивалентов. Так, на-

пример, в соединении  $\text{CuO}$   $\mathcal{E}_{\text{Cu}} = \frac{64}{2} = 32$  г/моль или  $\frac{1}{2}$  моль атомов Cu, а в соединении  $\text{Cu}_2\text{O}$   $\mathcal{E}_{\text{Cu}} = \frac{64}{1} = 64$  г/моль или 1 моль атомов Cu.

Понятия «эквивалент» и «эквивалентная масса» распространяются и на сложные соединения: оксиды, кислоты, основания, соли.

Эквивалент оксида определяется из соотношения

$$\mathcal{E} = \frac{M}{V \cdot n} \quad (3)$$

где  $M$  – мольная масса оксида,  $V$  – валентность элемента (или кислорода),  $n$  – число атомов этого элемента (или кислорода) в соединении.

Эквивалент оксида можно рассчитать исходя из суммы эквивалентов элемента его образующего и кислорода:

$$\mathcal{E}_{\text{окс}} = \mathcal{E}_{\text{эл}} + 8 \quad (4)$$

Например:  $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Al}} \cdot n_{\text{Al}}} = \frac{102}{3 \cdot 2} = 17 \text{ г / моль}$

или  $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \mathcal{E}_{\text{Al}} + 8 = \frac{27}{3} + 8 = 17 \text{ г / моль}$

Эквивалент кислоты (основания) равен мольной массе, деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл (на число вступающих в реакцию гидроксильных групп). Эквивалент соли равен частному от деления мольной массы соли на произведение валентности металла и числа его атомов в молекуле.

Выражения для расчета эквивалентов кислоты, основания, соли имеют вид

$$\mathcal{E}_{\text{к-ты}} = \frac{M_{\text{к-ты}}}{n_{\text{H}^+}}; \quad \mathcal{E}_{\text{осн.}} = \frac{M_{\text{осн.}}}{n_{\text{OH}^-}}; \quad \mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{V_{\text{Me}} \cdot n_{\text{Me}}} \quad (5)$$

где  $M_{\text{к-ты}}$ ;  $M_{\text{осн.}}$ ;  $M_{\text{соли}}$  – мольные массы соответственно кислоты, основания, соли;  $n_{\text{H}^+}$  – число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл;  $n_{\text{OH}^-}$  – число вступающих в реакцию гидроксильных групп;  $V_{\text{Me}}$  – валентность металла;  $n_{\text{Me}}$  – число атомов металла в молекуле соли.

Эквивалент основания можно представить как сумму эквивалентов металла и гидроксильной группы; эквивалент кислоты (соли) – как сумму эквивалентов водорода (металла) и кислотного остатка. Эквивалент кислотного остатка рассчитывается делением мольной массы на его заряд.

Например:  $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г / моль}$  или

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mathcal{E}_{\text{H}^+} + \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 + \frac{96}{2} = 49 \text{ г / моль} ;$$

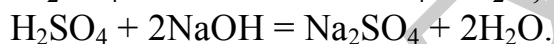
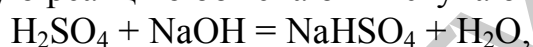
$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г / моль} \quad \text{или}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} + \mathcal{E}_{\text{OH}^-} = \frac{40}{2} + \frac{17}{1} = 37 \text{ г / моль} ;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{B_{\text{Al}} \cdot n_{\text{Al}}} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г / моль} \quad \text{или}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \mathcal{E}_{\text{Al}^{3+}} + \mathcal{E}_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{27}{3} + \frac{96}{2} = 57 \text{ г / моль}$$

Эквиваленты сложных веществ могут иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию обмена они вступают:



Эквивалент  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в первой реакции равен 98 г/моль, во второй – 49 г/моль.

Если одно из реагирующих веществ или оба находятся в газообразном состоянии, закон эквивалентов записывается в виде:

$$\frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{V_{\mathcal{E}_2}} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}}{V_{\mathcal{E}_2}}, \quad (6)$$

где  $V_1, V_2$  – объемы взаимодействующих газообразных веществ при н.у.;

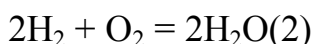
$V_{\mathcal{E}_1}, V_{\mathcal{E}_2}$  – эквивалентные объемы этих веществ при н.у., т.е. объемы, занимаемые одним эквивалентом этих веществ.

Эквивалентный объем водорода рассчитывается исходя из мольного объема, равного для любого газа при н.у. 22,4 л. Так как эквивалентная масса водорода (1 г/моль) в 2 раза меньше мольной (2 г/моль), то в 1 моле молекулы  $\text{H}_2$  содержится 2 эквивалента, следовательно, эквивалентный объем водорода равен  $22,4 : 2 = 11,2$  л. Эквивалентная масса кислорода (8 г/моль) в 4 раза меньше мольной (32 г/моль), то в 1 мол молекулы  $\text{O}_2$  содержится 4 эквивалента, эквивалентный объем кислорода равен  $22,4 : 4 = 5,6$  л.

Эквиваленты веществ обычно устанавливают по данным анализа соединений химическим (метод прямого определения, метод вытеснения водорода, аналитический метод) или электрохимическим путем.

**Закон объемных отношений.** Для реакций между газообразными веществами действует не только закон эквивалентов, но и закон объемных отношений Гей–Люссака (1805г.):

*Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу как небольшие целые числа*



Из 2 объемов  $\text{H}_2$  и 1 объема  $\text{O}_2$  получаются 2 объема  $\text{H}_2\text{O}$ .



Закон объемных отношений справедлив только для идеальных газов. Идеальным называется такое состояние, когда можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием и собственным объемом молекулы.

**Закон Авагадро.** В 1811г. итальянский физик Авагадро сформулировал закон, согласно которому *равные объемы газов при одинаковой температуре и давлении, содержат одинаковое число молекул.*

Согласно закону Авагадро, одно и то же число молекул любого газа при одинаковых условиях, занимают один и тот же объем. И, с другой стороны, моль любого газа (по определению) содержит одинаковое число частиц. Следовательно, 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем.

Нетрудно рассчитать какой объем занимает 1 моль газа при нормальных условиях (760 мм.рт.ст. или 101,325 кПа и 0°C).

Экспериментально установлено: что масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г. Следовательно объем, занимаемый 1 молем кислорода (32 г) составит  $32 : 1,43 = 22,4$  л.

**Один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.**

Библиотека БГУИР

# ТЕМА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

## 1.1 Современная модель строения атома

До конца 19 века атом считали неделимой частицей, что подтверждалось химическими реакциями, в которых вещества реагировали между собой в определенных массовых соотношениях, пропорциональных целым числам.

В 1886 году Бутлеров высказал пророческую догадку о том, что атомы неделимы лишь в известных нам химических реакциях, но могут быть делимы в каких-то еще не изученных процессах.

Следует отметить, что в конце 19 и начале 20 века экспериментально было получено много научных результатов: открыт спектральный анализ и получен спектр водорода; открыты катодные лучи, изучена их природа и доказано, что они представляют собой поток электронов, вытекающих из катода со скоростью, близкой к скорости света; открыты рентгеновские лучи, которые представляли собой электромагнитные колебания, обладающие короткой длиной волны  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  см, получен спектр рентгеновских лучей, который напоминает спектр водорода; Планком установлено, что энергия передается дискретно, отдельными порциями – квантами и ряд других открытий.

Таким образом, был накоплен достаточно большой экспериментальный материал, назрела необходимость обобщения всех полученных данных, пересмотра существующих моделей строения атома (Томпсона, Резерфорда, Бора) и создания новой теории.

### 1.1.1 Двойственная природа элементарных частиц

В основе современной теории строения атома лежит представление о двойственной природе элементарных частиц.

Впервые двойственность элементарных частиц была доказана при исследовании явлений фотоэффекта (испускание металлом электронов под действием падающего на него света). Явление фотоэффекта можно было объяснить, исходя из того, что излучение состоит из отдельных порций – фотонов, обладающих определенной энергией.

Из квантовой теории света следует, что фотон действует как частица и обладает корпускулярными свойствами. С другой стороны, распространяется как волна, следовательно, ему присущи корпускулярно-волновые свойства.

Корпускулярные свойства фотона выражаются уравнением Планка:

$$E = h \cdot \nu, \quad (1.1)$$

где  $E$  – энергия кванта;  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $\nu$  – частота,  $\text{с}^{-1}$ , согласно которому фотон неделим и существует в виде дискретного образования. Волновые свойства фотона находят выражение в уравнении:

$$\lambda \cdot \nu = c, \quad (1.2)$$

связывающем длину волны электромагнитного колебания ( $\lambda$ ) с его частотой  $\nu$  и со скоростью распространения света с равной  $3 \cdot 10^8$  (м/с). Использование понятия длина волны предполагает, что фотон обладает волновыми свойствами. Отсюда:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1.3)$$

Но фотон обладает и некоторой массой  $m$  и энергией в соответствии с уравнением Эйнштейна  $E = m \cdot c^2$ . Из двух последних уравнений следует, что

$$m \cdot c^2 = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1.4)$$

Откуда

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c} \quad (1.5)$$

Произведение  $m \cdot c$  – это есть произведение массы тела на скорость и называется количеством движения или импульсом ( $p$ ).

Тогда

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.6)$$

В 1924 г. де Бройль предположил, что двойственность присуща не только фотонам, но и любым другим частицам, в частности электронам. Таким образом для любой элементарной частицы движение ее, как электрона, можно представить как волновой процесс, для которого выполнимо соотношение (1.6), которое часто называют уравнением де Бройля. Следовательно, для электрона с массой  $m$  и скоростью  $\nu$  можно записать:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot \nu} \quad (1.7)$$

Предположение де Бройля о наличии у электрона волновых свойств впоследствии получило экспериментальное подтверждение.

При большой массе частиц длина волны де Бройля очень мала. Например, у частицы  $m = 1$  г, движущейся со скоростью 1 см/с,  $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-27}$  см, поэтому для макрочастиц невозможно обнаружить волновые свойства.

### 1.1.2 Принцип неопределенности Гейзенберга. Волновая функция электрона

Исследования де Бройля положили начало созданию квантовой механики, описывающей движение микрочастиц. В 1925–1926 г.г. Гейзенберг (Германия) и Шредингер (Австрия) независимо друг от друга предложили

два варианта квантовой механики. Уравнение Шредингера оказалось более простым и удобным и в настоящее время вся квантовая механика базируется на этом уравнении. В простейшем случае оно может быть записано в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{8 \cdot m \cdot \pi^2} \cdot \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U \cdot \Psi = E \cdot \Psi, \quad (1.8)$$

где  $\Psi$  – волновая функция;  $m$  – масса частицы;  $E$  – полная энергия;  $U$  – потенциальная энергия;  $x, y, z$  – координаты.

Подробное рассмотрение уравнения Шредингера и его решение является предметом курса физики и в настоящем курсе не рассматривается. Это очень сложное дифференциальное уравнение, которое дает точные решения лишь для очень простых систем, для сложных систем требует внесения различных допущений и решение его является очень сложной математической задачей.

Система понятий квантовой механики резко отличается от классической механики. Но так же, как и в классической механике, в квантовой механике сохраняются значения понятий массы частицы, энергии, импульса  $\mathbf{m} \cdot \mathbf{v}$  и момента количества движения. Однако такое понятие, как траектория движения частицы, отсутствует.

Одним из основных положений квантовой механики является **соотношение неопределенности Гейзенберга**, которое позволяет учесть двойственную природу электрона при описании его поведения. Согласно принципу Гейзенберга, произведение неопределенности  $\Delta x$  в значении координаты частицы в некоторый момент времени на неопределенность  $\Delta p$  в значении ее импульса в этот же момент времени равна или больше  $\frac{h}{2 \cdot \pi}$

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2 \cdot \pi} \quad \text{или} \quad \Delta x \cdot \Delta u \geq \frac{h}{2 \cdot \pi \cdot m} \quad (1.9)$$

Это означает, что нельзя одновременно измерить координату и импульс частицы с одинаковой точностью. Чем точнее определен импульс, т.е.  $\Delta p \rightarrow 0$ , или скорость  $\Delta u \rightarrow 0$ , тем менее точным является местоположение частицы, т.е.  $\Delta x \rightarrow \infty$ .

Следовательно, для таких малых частиц, как электрон, нельзя с определенностью указать место их пребывания в данный момент и направление их движения в последующий момент. Можно установить лишь вероятность их нахождения в той или иной точке пространства и наличие определенного импульса в определенный момент времени. Поэтому современному представлению отвечает понятие электронного облака, плотность которого в различных точках определяется вероятностью пребывания там электрона.

Представление о состоянии электрона, как о некотором облаке электрического заряда, хорошо передает основные особенности поведения электрона в атомах и молекулах. При этом следует помнить, что электронное об-

лако не имеет четко очерченных, определенных границ, даже на большом расстоянии от ядра существует некоторая вероятность обнаружения электрона. Под электронным облаком следует понимать область пространства вблизи ядра атома, в которой сосредоточена преобладающая часть ядра и массы электрона (~ 90%).

Согласно квантовой механике, представленной уравнением Шредингера, одной из характеристик электрона является волновая функция  $\Psi$ . Она характеризует вероятность нахождения частицы в данном месте пространства. Значения этой функции, вычисленные из уравнения Шредингера, зависят от трех координат, в связи с чем при решении появляются три квантовых числа:  $n, l, m$ , которые характеризуют поведение электрона в атоме.

## 1.2 Квантовые числа

**Главное квантовое число  $n$**  определяет энергию электрона и размеры электронных облаков. Энергия электрона зависит от расстояния электрона от ядра: чем ближе к ядру находится электрон, тем меньше его энергия.  $n$  имеет значения ряда целых чисел от 1, 2, 3, ... до  $\infty$ . При  $n = 1$  электрон находится на 1-ом энергетическом уровне, который характеризуется наименьшей величиной энергии. Квантовое состояние с наименьшей энергией атома  $E_1$ , называется нормальным или основным. Квантовое состояние с большими уровнями энергии  $E_2, E_3$ , называются возбужденными. Электроны в нормальном состоянии связаны с ядром наиболее прочно. Когда же атом находится в возбужденном состоянии, связь электрона с ядром ослабевает вплоть до отрыва электрона от атома.

Главное квантовое число  $n$  определяет, таким образом, размеры электронного облака. Электроны, характеризующиеся одним и тем же значением главного квантового числа, образуют в атоме электронные облака приблизительно одного размера, поэтому можно говорить о существовании в атоме электронных слоев, отвечающих определенным значениям главного квантового числа.

Для энергетических уровней электрона в атоме (т.е. для электронных слоев), соответствующих различным значениям  $n$ , приняты следующие буквенные обозначения:

$n$	1	2	3	4	5	6	7
Энергетический уровень	K	L	M	N	O	P	Q

**Орбитальное квантовое число  $l$ .** Согласно квантомеханическим расчетам электронные облака отличаются не только размером, но и формой. Форму электронного облака характеризует орбитальное или побочное квантовое число  $l$ , которое может принимать значения от 0 до  $(n - 1)$ . Различная форма электронных облаков обуславливает изменение энергии электрона в пределах одного энергетического уровня, т.е. его расщепление на энергетические подуровни. Энергетические подуровни обозначают буквами:

$l$	0	1	2	3	4	5
Подуровень	s	p	d	f	g	h

Следовательно, электроны, орбитальное квантовое число которых равно нулю ( $l = 0$ ), называются s – электронами. Электроны, орбитальное квантовое число которых равно единице ( $l = 1$ ), называются p – электронами. Электроны, орбитальное квантовое число которых равно двум ( $l = 2$ ), называются d– электронами и т.д.

При данном значении главного квантового числа  $n$  наименьшей энергией обладают s – электроны, затем p, d, f – электроны.

Главное квантовое число	Орбитальное квантовое число $l$	Обозначение орбиталей
$n$	$l$	
1	0	1s
2	0; 1	2s, 2p
3	0; 1; 2	3s, 3p, 3d

Теоретические данные показывают, что s – орбитали имеют форму шара, p – орбитали – форму восьмерки, которая может быть вытянута по различным осям x, y, z (рис. 1), d и f– орбитали имеют более сложную форму.

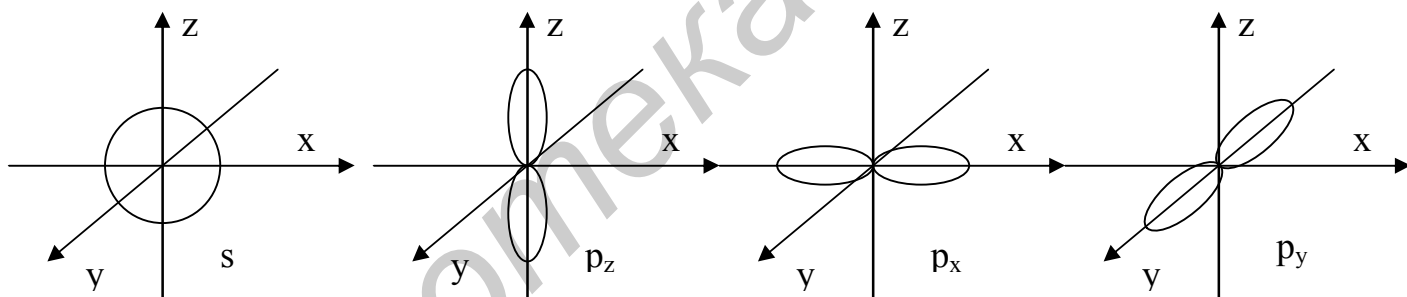


Рис. 1 Формы s– и p– орбиталей

**Магнитное квантовое число  $m$**  характеризует распределение электронных орбиталей в пространстве вокруг ядра, т.е. электрон с одинаковыми значениями  $n$  и  $l$  могут располагаться по орбиталиям, различно ориентированным в пространстве. Оно принимает любое целое числовое значение от  $+l$  до  $-l$ , включая 0. Таким образом число возможных значений магнитного квантового числа равно  $2l + 1$ . Например, при  $l = 0$  может быть только одно значение магнитного квантового числа  $m = 0$ . При  $l = 2$  – может быть 5 значений магнитного квантового числа 2, 1, 0,  $-1$ ,  $-2$ .

В таблице 1 представлены соотношения между квантовыми числами.

Совокупность положений электрона в атоме, характеризуемых определенными значениями  $n, l, m$  называется **атомной орбиталью**. Условно атомную орбиталь обозначают в виде клетки (энергетической ячейки) –  $\uparrow$ . Количество атомных орбиталей равно единице на s – подуровнях  $\uparrow$ , трем – на p – подуровнях, пяти – на d – подуровнях, семи – на f – подуровнях.

Орбиталь всегда симметрична относительно ядра.

Таблица 1

Соотношение между квантовыми числами

$n$	Энергетический уровень или слой	$l$	Обозначение	$m$	Количество орбиталей
1	K	0	1s	0	1
2	L	0	2s	0	1
		1	2p	-1, 0, 1	3
3	M	0	3s	0	1
		1	3p	-1, 0, 1	3
		2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5
4	N	0	4s	0	1
		1	4p	-1, 0, 1	3
		2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5
		3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

**Спиновое квантовое число  $s$ .** Изучение атомных спектров показало, что электроны кроме различий в размерах облаков, в форме и характере расположения их друг относительно друга имеют качественную характеристику, **называемую спином**, которую упрощенно можно представить как механический момент, связанный с вращением электрона вокруг собственной оси. Спин может принимать положительные и отрицательные значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ , которые связаны с направлением вращения. Поскольку спин – величина векторная, то его условно обозначают стрелкой, направленной вверх или вниз  $\uparrow$ ,  $\downarrow$ . Электроны, имеющие одинаковые направления спинов либо положительные, либо отрицательные – называются **параллельными**; при противоположных значениях спинов – **антипараллельными**.

Таким образом поведение электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$ . Они определяют энергию электрона, объем и форму пространства, в котором вероятно его пребывание около ядра. При переходе атома из одного состояния в другое, в связи с чем меняются значения квантовых чисел, происходит перестройка электронного облака, т.е. атом поглощает или испускает квант энергии – фотон.

### 1.3 Многоэлектронные атомы. Принцип Паули, правило Хунда, правила Клечковского

В многоэлектронных атомах (МЭ) электрон движется не только в поле собственного ядра, но и в поле действия других электронов. Состояние электронов МЭ атомов определяется также четырьмя квантовыми числами, но т.к. электрон движется в поле действия и других электронов, энергия его зависит не только от  $n$ , но и от  $l$ , и с их возрастанием увеличивается.

В МЭ атоме внутренние электронные уровни экранируют (заслоняют) электроны, расположенные на внешних электронных уровнях, от действия

ядерного заряда. Поэтому притяжение электронов внешнего уровня к ядру меньше энергии притяжения электронов внутренних уровней.

Электроны в атоме занимают наиболее низкое энергетическое состояние, отвечающее максимальной устойчивости. Поэтому заполнение уровней идет от первого к седьмому, а подуровней: от s, p, d к f.

Состояние электронов в МЭ отвечает **принципу Паули**: *на любой атомной или молекулярной орбитали не может быть двух электронов, у которых все квантовые числа были бы одинаковы*. Например,  $n = 1, l = 0, m = 0$  электроны различаются только значениями  $s + 1/2$  и  $-1/2$ .

Максимальное число электронов s – подуровне любого слоя равно 2, на p – подуровне может быть равно 6, на d – 10, на f – 14.

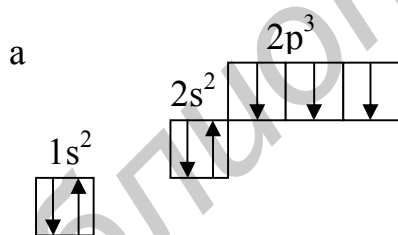
Из принципа Паули вытекает, что максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа  $2 \cdot n^2$ .

Первый энергетический слой K ( $n = 1$ ) содержит только s – подуровень, второй L слой ( $n = 2$ ) состоит из s – , p – подуровней. Третий M слой ( $n = 3$ ) состоит из s – , p – и d – подуровней и т.д.

При заполнении электронами энергетических подуровней соблюдается **правило Хунда**: *в данном подуровне электроны стремятся занять энергетическое состояние таким образом, чтобы суммарный спин был максимален*.

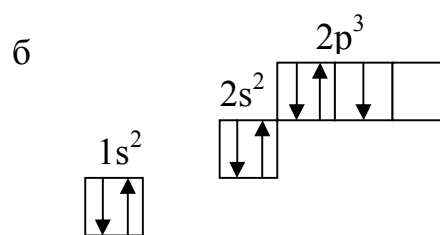
Другими словами, в данном подуровне электроны стремятся занять свободные орбитали по одному с параллельными спинами, а затем только по второму с противоположным направлением спина.

Например у атома N –  $1s^2 2s^2 2p^3$ , могут быть следующие варианты расположения электронов:



Суммарный спин равен

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1\frac{1}{2}$$

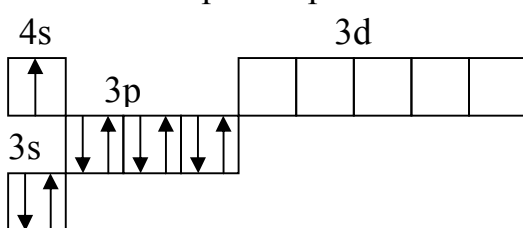
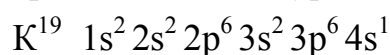


Суммарный спин равен 1/2

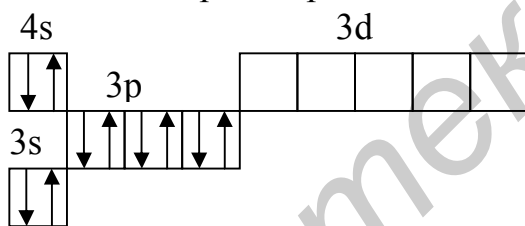
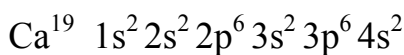
Следовательно по Хунду вариант (а) является оптимальным. Следует отметить, что правило Хунда не запрещает другого распределения электронов в пределах подуровня. Оно лишь утверждает, что максимальное значение суммарного спина атома соответствует устойчивому, невозбужденному состоянию, в котором атом обладает наименьшей возможной энергией; при любом другом распределении электронов энергия атома будет иметь большее значение, значит он будет находиться в неустойчивом, возбужденном состоянии.



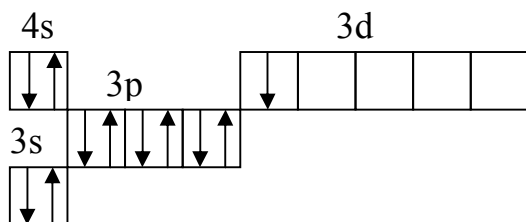
Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей в зависимости от значений главного и орбитального квантового числа была исследована ученым Клечковским, который установил, что энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы 2-х квантовых чисел. В соответствии с этим было сформулировано следующее положение: *при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ( $n + l$ ) к орбиталям с большим значением этой суммы*. Электронное строение атомов К и Са соответствует этому правилу. Действительно для 3d – орбиталей ( $n = 3, l = 2$ ) сумма  $n + l = 5$ , а для 4s – орбиталей ( $n = 4, l = 0$ ) равна 4. Следовательно 4s – подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень 3d, что в действительности и происходит.



Уровень 3d не заполняется, а заполняется 4s



*При одинаковых значениях суммы ( $n + l$ ) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания главного квантового числа, т.е. при равенстве этих сумм для двух орбиталей сначала заполняется орбиталь с меньшим значением  $n$* . В соответствии с этим правилом в случае если сумма  $n + l = 5$ , вначале должен заполняться подуровень 3d ( $n = 3$ ), затем подуровень 4p ( $n = 4$ ) и, наконец, подуровень 5s ( $n = 5$ ). Например у атома скандия Sc должно начинаться заполнение 3d – орбиталей, так что его электронное строение соответствует формуле:  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3d^1 4s^2$  и схеме  $\text{Sc}^{21}$



## 1.4 Периодический закон и таблица Менделеева. Электронная структура атомов

В 1969 г. Менделеев сформулировал закон: *“Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов”*. Исходя из этого, Менделеев составил свою таблицу таким образом, что она, будучи довольно простой, тем не менее учитывала все основные особенности изменения свойств элементов.

Изучение строения атома показало, что расположение элементов в таблице происходит в соответствии со строением электронных оболочек атомов. Поэтому в настоящее время периодический закон имеет следующую формулировку: *“Свойства электронов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома или порядкового номера элемента”*. Такая формулировка устраняла имеющиеся в таблице Менделеева противоречия, а именно, расположения четырех пар элементов:

Ar и K,	Co и Ni,	Te и J,	Th и Pa
18 19	27 28	52 53	90 91

первый элемент каждой пары имел большую атомную массу, чем второй.

**Структура периодической таблицы.** Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов в виде горизонтальных и вертикальных рядов – периодов и групп. Каждый период начинается элементом, в атоме которого появляется электрон с новым значением главного квантового числа.

Первые три периода называются малыми: в первом – два элемента, во втором и третьем – 8 элементов. Остальные периоды называются большими: четвертый включает 18 элементов, пятый период – 18 элементов, шестой период – 32 элемента и т.д.

Первый период системы состоит из двух элементов: водорода H и гелия He. У водорода H (1) единственный электрон занимает самую низкую орбиталь  $1s$ , электронная формула  $1s^1$ , у гелия He (2) – на орбитали  $1s$  находится два электрона с антипараллельными спинами, электронная формула  $1s^2$ . Таким образом у гелия He полностью сформирован K – слой или K – энергетический уровень ( $n = 1$ ).

У элементов второго периода начинается заполнение L – энергетического уровня ( $n = 2$ ). Второй период начинается с лития Li (3) – три электрона, два из них находится на K – слое, а один – в L – слое. У элементов этого периода вначале заполняется s – подуровень, а затем p – подуровень, электронная формула  $1s^2 2p^1$ . У последнего элемента неона Ne (10) все s – и p – орбитали заняты, электронная формула Ne –  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Элементы, в которых в последнюю очередь заполняются s – подуровень называют s – элементами, а p – подуровень – p – элементами.

Третий период начинается с натрия Na (11), в атоме которого заполняется M – слой ( $n = 3$ ) –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ , и заканчивается заполнением s – и p – подуровней в аргоне Ar (18), электронная формула которого  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

Однако при главном квантовом числе  $n = 3$  не используются все возможности заполнения вакантных орбиталей. При  $n = 3$ ,  $l$  может быть равно 2, следовательно имеется пять  $3d$  – орбиталей, которые остаются свободными (10 вакансий). Несмотря на это, у элементов четвертого периода калия К и кальция Са начинает заполняться четвертый энергетический слой ( $n = 4$ ) – N – слой, только начиная со скандия Sc начинается формироваться  $3d$  – подуровень. Энергия отталкивания  $3d$  – электронов меньше энергии их притяжения к ядру в связи с возрастанием его заряда. Поэтому энергетически  $3d$  – подуровень более выгоден, чем  $4p$  – подуровень. У 10 элементов, начиная со скандия и кончая цинком Zn, после заполнения  $4s$  – подуровня начинается заполнение  $3d$  – подуровня. Элементы, в которых в последнюю очередь заполняется  $d$  – подуровень, называется  $d$  – элементами. У элементов от галлия Ga ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ ) до криптона Kr ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ ) – происходит формирование  $4p$  – подуровня.

Пятый период начинается с рубидия Rb и стронция Sr, у которых формируется  $s$  – подуровень, за ними располагаются 10 элементов, в атомах которых формируется  $4d$  – подуровень. У последних 6 элементов пятого периода от индия In до ксенона Xe формируется  $5p$  – подуровень.

Шестой период начинается с цезия Cs и бария Ba. Здесь формируется  $s$  – подуровень. Далее, как и во всех больших периодах, начинается заполнение  $d$  – подуровня пятого уровня. Затем заполнение  $5d$  – подуровня прерывается и энергетически более выгодным становится заполнение  $4f$  – подуровня. А у следующих 14 элементов – лантаноидов происходит формирование  $4f$  – уровня или N – слоя и завершается у Lu (лютеция 71). После заполнения  $4f$  – подуровня у элементов от гафния Hf до ртути Hg продолжается заполнение  $5d$  – подуровня. Затем следует 6 элементов, у которых заполняется  $p$  – подуровень внешнего электронного слоя.

Аналогичный порядок формирования энергетических уровней у элементов седьмого периода.

Элементы, у которых в последнюю очередь заполнения  $f$  – подуровень, называются  $f$  – элементами.

Следует отметить, что правила Клечковского не отражают частных особенностей электронной структуры атомов некоторых элементов. Например, при переходе от ванадия V к хрому Cr, от никеля Ni к меди Cu число  $3d$  – электронов увеличивается не на один, а сразу на два за счет “проскока” одного электрона  $4s$  – подуровня на  $3d$  – подуровень. Аналогичный “проскок” наблюдается у Ag, Au, Mo, Pt, Pd. Известно, что при удалении электрона от ядра прочность связи уменьшается, а возрастает энергия электрона в атоме. Однако энергии электрона в состояниях  $4s$  и  $3d$ ,  $5s$  и  $4d$ ,  $4f$  и  $5d$  настолько близки друг к другу, что становится возможным “проскок” электрона из  $ns$  в  $(n - 1) d$  – подуровень. Переход электрона из  $4s$  на  $3d$  подуровень у атомов Cu, Ag, Au приводит к образованию целиком заполненного  $d$  – подуровня и поэтому оказывается энергетически выгодным. Обладают повышенной энергетической устойчивостью и атомы с ровно наполовину заполненными подуровнями, например у атомов Cr, Mo и т.д.

Группы делятся на подгруппы: главную и побочную. К главным подгруппам относятся элементы, для атомов которых  $n$  равно номеру периода, а  $l = 0; 1$ . К побочным – элементы, в атомах которых происходит заполнение энергетических подуровней, оставшихся незавершенными. Для элементов побочных подгрупп  $n$  заполняемого уровня меньше номера периода, а  $l = 2; 3$ .

Малые периоды содержат элементы главных подгрупп.

### 1.5 Периодичность свойств элементов. Энергия ионизации, энергия сродства к электрону, степень окисления и ионные радиусы

Периодичность электронного строения атомов элементов заложена в самом построении периодической системы. По мере роста заряда ядра происходит закономерная повторяемость электронных структур атомов, а следовательно и повторяемость свойств элементов.

Каждый из периодов, за исключением первого, начинается типичным металлом и заканчивается типичным неметаллом. Так, во втором периоде литий  $\text{Li}$  ( $2s^1$ ) – химически активный металл, легко отдает электрон; бериллий  $\text{Be}$  ( $2s^2$ ) – также металл, но менее активный. Металлический характер бора  $\text{B}$  ( $2s^2p^1$ ) выражен слабо, все последующие элементы второго периода, у которых происходит заполнение  $2p$  – подуровня, являются уже неметаллами: неон  $\text{Ne}$  ( $2s^22p^6$ ) – восьмиэлектронная конфигурация очень прочна, поэтому  $\text{Ne}$  – благородный газ. Благородные газы являются тем перевалочным “пунктом”, который разделяет металлы и неметаллы. Аналогичные изменения свойств наблюдаются у элементов и других периодов.

Если рассматривать свойства по вертикали, по группам, то следует сказать, что в каждой главной подгруппе с возрастанием порядкового номера металлические свойства усиливаются, а неметаллические – ослабевают. Так у щелочных металлов металлические свойства усиливаются с возрастанием порядкового номера, а у галогенов – неметаллические свойства с возрастанием порядкового номера ослабевают.

Особое место занимают элементы первого периода водород  $\text{H}$  и гелий  $\text{He}$ . Водород, начинающий первый период, имеет некоторое сходство со щелочными металлами и может иметь степень окисления  $+1$  и существовать в водных растворах в виде иона  $\text{H}^+$ . Но в то же время может иметь степень окисления  $-1$ , например  $\text{CaH}_2$ ; может образовывать прочные ковалентные связи  $\text{H} - \text{H}$  в молекуле  $\text{H}_2$  и все это делает его похожим на галогены. Поэтому в таблице он находится условно в седьмой группе. Электронная конфигурация атома гелия  $\text{He}$   $1s^2$  весьма устойчива, что обуславливает его химическую инертность.

$d$  – элементы значительно меньше отличаются друг от друга по своим свойствами, т.к. у них заполнены предыдущие слои. Все  $d$  – элементы – металлы, конфигурация их внешних энергетических уровней, как правило,  $ns^2$ .

Различие в свойствах  $f$  – элементов совершенно незначительно, т.к. заполняются еще более глубокие оболочки, поэтому в таблице для них отведено отдельное место.

Одним из важнейших свойств элементов, непосредственно связанным с их электронной структурой, является **ионизационный потенциал** (энергия ионизации)  $I$  – *минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, иона или молекулы, выражается в эВ/атом или кДж/моль*. Энергия, необходимая для удаления первого электрона, называется первым ионизационным потенциалом, второго – вторым и т.д. Ионизационные потенциалы увеличиваются в следующем порядке  $I_1 < I_2 < I_3 \dots < I_n$ , т.к. удаление электрона от атома происходит легче, чем от иона. Самым низким ионизационным потенциалом обладает первый элемент каждого периода (щелочные металлы). В периоде слева направо потенциал ионизации возрастает и достигает максимального значения у элементов восьмой группы. Наблюдающиеся небольшие отклонения обусловлены устойчивостью наполовину или полностью заполненных подуровней. У Be, Mg заполнены 2s и 3s подуровни, у N и P наполовину заполнены 2p и 3p подуровни. Эти элементы имеют энергию ионизации больше, чем следующие за ними. Появляющийся во внешнем p – подуровне один электрон у бора, Al, Ga, In, Tl легче отрывается, поэтому потенциал ионизации понижается. Повышенные потенциалы ионизации у Zn, Cd, Hg следствие того, что у них достроен внешний s подуровень и полностью заполнен d – уровень.

Если рассмотреть потенциал ионизации по вертикали, то для главных подгрупп характерно уменьшение его от Li к Fr. Для d – элементов характерна более сложная зависимость. Причем потенциал ионизации у нижних в группе элементов выше, чем у верхних.

**Сродство к электрону (E)** – энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, молекуле или радикалу (выражается в тех же единицах, что и ионизационный потенциал).

В группах сверху вниз сродство к электрону, как правило, уменьшается. Эта величина, как и потенциал ионизации, закономерно изменяется в соответствии с характером электронных структур атомов элементов. Галогены – элементы седьмой группы – отличаются самым высоким сродством к электрону, так как при присоединении одного электрона к нейтральному атому они приобретают законченную электронную конфигурацию благородного газа.

Щелочные металлы характеризуются низким сродством к электрону. У благородных газов сродства к электрону равно нулю.

Сродство к электрону атомов металлов, как правило, близко к нулю или отрицательно, т.к. энергия может не только выделяться, но и поглощаться. Из этого следует, что для атомов большинства металлов присоединение электронов энергетически невыгодно. Сродство к электрону атомов неметаллов положительно и тем больше, чем ближе к благородному газу расположен неметалл в периодической системе. Это свидетельствует об усилении неметаллических свойств по мере приближения к концу периода.

Для решения вопросов о том, какой из атомов легче отдает или присоединяет электрон, учитывают обе характеристики: ионизационный потенциал и энергию сродства к электрону. Полусумма этих величин называется **элек-**

**троотрицательностью (ЭО).** Учитывая сложность определения величины сродства к электрону, американский ученый Полинг предложил вместо абсолютного значения ЭО использовать относительные значения (ОЭО). Он принял  $OЭО F = 4$ , тогда  $OЭО_{Li} = 1$  и относительно их были вычислены ОЭО других элементов.

**Степень окисления** – заряд, возникающий на атомах при образовании химических соединений. Степень окисления может иметь положительное, отрицательное и нулевое значения. В соединениях, состоящих из однородных атомов, степень окисления равна 0. В соединениях, образованных из различных атомов, отрицательное значение степени окисления имеют те атомы, к которым смещена электронная плотность, положительную – атомы, электронная плотность которых смещена к другому атому. Фтор F не имеет положительной степени окисления, во всех соединениях имеет отрицательную степень (–1). Степень окисления кислорода равна (–2), но бывает (–1) в пероксидных соединениях ( $Na_2O_2$ ,  $K_2O_2$ ) и (+2) в соединении  $OF_2$ . Для водорода в большинстве соединений характерна степень окисления (+1), в гидридах металлов равна (–1).

Постоянную степень окисления имеют s – элементы 1, 2–й групп. Переменная степень окисления характерна для d – элементов. Максимальная степень окисления атомов совпадает с номером группы.

**Атомные и ионные радиусы.** Вследствие волновой природы электронов атомы и ионы не имеют строго определенных границ, поэтому измерить абсолютные значения радиуса атома невозможно. Поэтому определяют условные радиусы атомов и ионов, связанные друг с другом химической связью в кристаллах.

Атомные радиусы металлов в периодах с ростом порядкового номера элемента уменьшаются, т.к. при одинаковом числе электронных слоев возрастает заряд ядра и, следовательно, притяжение электронов. Наибольшее уменьшение наблюдается у элементов малых периодов, у которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня. В больших периодах у d и f– элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов при увеличении заряда ядра атома. В пределах одной подгруппы радиусы элементов увеличиваются сверху вниз, т.к. увеличивается число энергетических уровней.

Радиус ионов отличается от радиуса атомов, т.к. они или лишились нескольких электронов, или их присоединили. Радиус положительно заряженных ионов меньше радиуса атомов, а радиус отрицательно заряженных ионов больше радиуса атомов.

Ионы конфигураций  $s^2p^6$  имеют больший радиус, чем ионы, имеющие d – электроны.

Радиус катионов меньше радиуса анионов для одного атома.

## 1.6 Значение периодического закона

Открытие периодического закона Менделеева имеет огромное значение не только для химии, но и для других наук. Менделеев усовершенствовал и углубил наши познания и представления о структуре материи и ее физико-химических свойствах. Периодический закон обобщил и систематизировал богатейший, разрозненный, но накопленный к тому времени материал по свойствам элементов и их соединений. К моменту открытия закона было известно 63 элемента. Менделеев предсказал существование многих неизвестных к тому времени элементов и их свойства. И его предсказания блестяще сбылись.

Периодическим законом можно пользоваться для определения физико-химических свойств соединений, основанных на сопоставлении известных величин, для решения задач синтеза веществ с заданными свойствами; разработке новых материалов, в частности, полупроводниковых и т.д.

Библиотека БГУИР

## ТЕМА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ РЕАЛИЗАЦИЯ В СТРУКТУРЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

### 2.1 Основные характеристики химической связи.

Учение о химической связи занимает центральное место в современной химии. Без понимания природы взаимодействия атомов нельзя понять многообразия химических соединений, причин их образования и реакционной способности. От характера сил, действующих между атомами элементов, зависят и свойства образующихся веществ: механические, оптические, электрические и т.д.

Открытие строения атома послужило толчком для создания различных новых теорий химической связи. Было совершенно ясно, что образование химической связи осуществляется только за счет электронов, окружающих атомное ядро. В 1916 г. Льюис и Лангмюр выдвинули так называемую октетную теорию химической связи, считая, что атом стремится окружить себя октетом электронов. Однако эта теория имела недостатки: нельзя было объяснить существование ионных соединений, вскрыть причины образования общей пары электронов, которые, обладая одинаковым зарядом, должны были бы отталкиваться.

В 1919 г. Коссель предположил, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает, а другой присоединяет электроны. При этом первый превращается в положительно заряженный ион, второй – отрицательно заряженный ион. Взаимное электростатическое притяжение образовавшихся ионов и приводит к образованию устойчивого соединения.

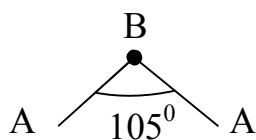
Развитие волновой механики атома создало основу современного учения о химической связи и строении молекул. Согласно современным представлениям она имеет электрическое происхождение, т.к. осуществляется посредством так называемых валентных электронов  $s$ ,  $p$  и  $d$  – электронов и  $d$  – орбиталей у  $d$  – элементов.

Химическая связь характеризуется:

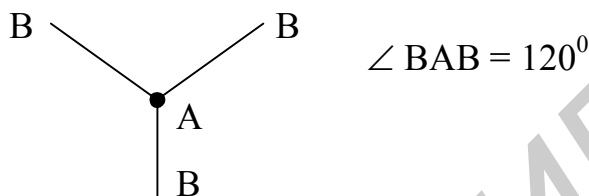
- длиной связи ( $\overset{\circ}{A}$ ) – межъядерное расстояние, отвечающее устойчивому состоянию молекул, когда силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания и потенциальная энергия системы минимальна. Она определяется экспериментально;
- прочностью связи или энергией связи – это количество энергии, затрачиваемой на разрыв связи, или количество энергии, которая выделяется при образовании связи. Энергия образования связи всегда отрицательна, т.к. при образовании химической связи энергия системы понижается. Энергия разрыва связи положительна, т.к. при разрыве связи энергия системы возрастает;
- валентными углами – углы между направлениями связи, зависят от природы атомов и характера связи.

Двухатомные молекулы линейны  $A \bullet \text{---} \bullet B$ , трехатомные – могут быть и линейными  $A - B - A$  и угловыми:

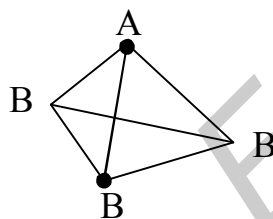




Четырехатомные могут быть плоскостные (в форме треугольника)



и пирамидальные



В зависимости от характера распределения валентных электронов различают: ковалентную, ионную и металлическую связи.

## 2.2 Квантово–механическое объяснение ковалентной связи.

### Метод валентных связей

Для описания химической связи в молекулах используют два метода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

Основу метода ВС составляет положение, что связь между атомами осуществляется за счет образования электронных пар.

Рассмотрим эту теорию на примере молекулы  $H_2$ .



Известно, что ядро свободного атома водорода окружает электронное облако шаровой симметрии ( $s$  – орбиталь). При сближении атомов водорода между ними возникают электростатические силы двух видов: силы притяжения – между ядром одного атома и электронами второго; силы отталкивания между ядрами и между электронами.

Как показывают квантово–механические расчеты, энергия двух сближающихся атомов водорода в зависимости от спина изменяется по–разному (рис. 2.1).

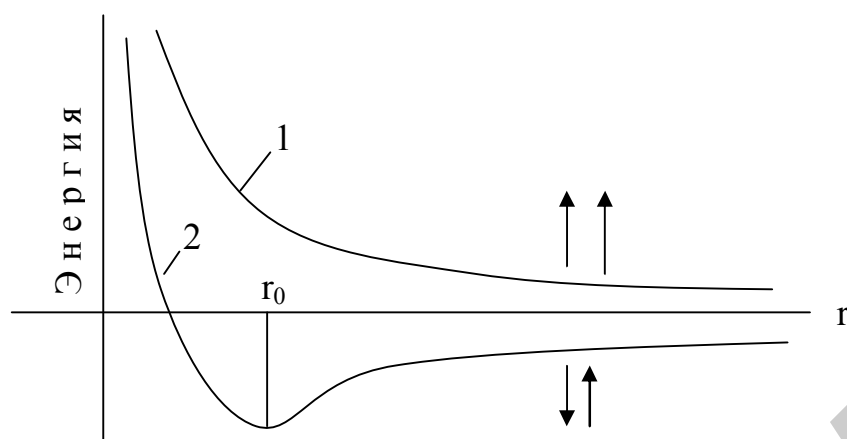


Рис. 2.1 Зависимость энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ядрами: 1– параллельные спины электронов; 2– антипараллельные спины электронов.

При сближении 2-х атомов с параллельным направлением спинов их суммарная энергия возрастает (кривая 1). В этом случае между атомами нарастают силы отталкивания и химическая связь не возникает.

При противоположно направленных спинах сближение атомов до некоторого расстояния  $r_0$  сопровождается уменьшением энергии системы (кривая 2). При  $r = r_0$  система обладает наименьшей потенциальной энергией, т.е. находится в наиболее устойчивом состоянии, дальнейшее сближение атомов вновь приводит к увеличению энергии системы. Уменьшение энергии при  $r = r_0$  связано с образованием молекулы  $H_2$  – системы энергетически более выгодной по сравнению с изолированными атомами.

Вместе с изменением энергии происходит изменение плотности электронных облаков. Если бы при сближении атомов, у которых максимальная электронная плотность находится на расстоянии  $0,529 \text{ \AA}$  от ядра, электронные облака не проникали друг в друга, то длина связи должна была бы быть  $1,06 \text{ \AA}$  ( $0,529 \times 2$ ).

Экспериментальные данные показывают, что в действительности в  $H_2$  длина связи равна  $0,74 \text{ \AA}$  (рис. 2.2). Это доказывает, что при возникновении химических связей происходит перекрывание электронных облаков, приводящее к увеличению электронной плотности между ядрами атомов водорода.

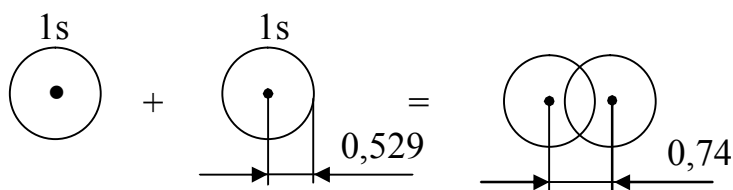


Рис. 2.2 Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

Увеличение электронной плотности приводит к возрастанию сил притяжения между ядрами, т.е. к образованию связи.

Такая двухцентровая двухэлектронная связь называется **ковалентной**.

Основные положения метода ВС.

1. Химическую связь образуют два электрона с противоположно направленными спинами, при этом происходит перекрывание электронных облаков, между атомами возникает зона со значительной электронной плотностью, что приводит к минимуму потенциальной энергии.
2. Связь происходит в том направлении, в котором это перекрывание максимально.
3. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются электронные облака.

По методу ВС за счет перекрывания s – электронных облаков образуется молекула лития Li – Li



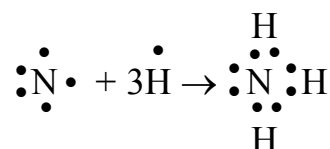
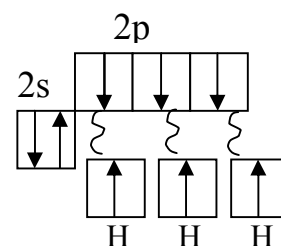
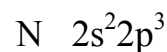
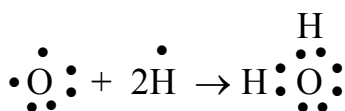
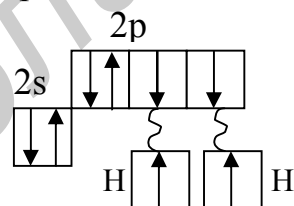
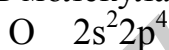
за счет перекрывания p – облаков образуется молекула F<sub>2</sub>



при перекрывании s – облака атома водорода H и p – облака атома хлора Cl образуется молекула HCl

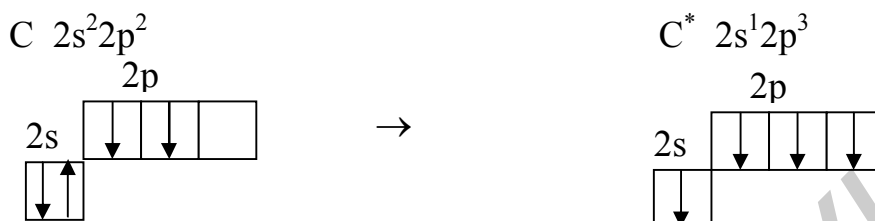


Так как пребывание 2-х электронов с противоположно направленными спинами в поле двух ядер энергетически более выгодно, чем пребывание в поле действия только своего ядра, то в образовании ковалентной связи принимают участие все имеющиеся одноэлектронные облака. Например, атомы кислорода и азота соединяются с 2-мя и 3-мя соответственно атомами водорода в молекулах H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub>.



Как видно из примеров, спаривание происходит так, чтобы наружный слой был заполнен полностью, т.е. был похож на наружный слой ближайшего инертного элемента.

В ряде случаев число неспаренных электронов может увеличиваться в результате возбуждения атома, при котором 2-х электронное облако распадается на одноэлектронное. Например, у атома углерода С на внешнем энергетическом уровне находится два неспаренных р – электрона. При переходе атома углерода в возбужденное состояние происходит распаривание электронов, находящихся на 2s – подуровне, один из них переходит на свободную 2p – орбиталь.



В образовании химических связей может участвовать четыре электрона. В результате образуются различные химические соединения.

Возбуждение атомов до нового валентного состояния требует затраты энергии. Поэтому распаривание происходит лишь в тех случаях, когда:

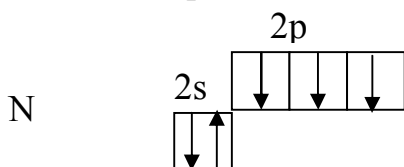
- 1) затраты энергии компенсируются энергией, выделяемой при образовании дополнительных связей;
- 2) имеются свободные орбитали в пределах одного энергетического уровня.

Если возбуждение атома, приводящее к увеличению числа неспаренных электронов, связано с очень большими затратами энергии и эти затраты не компенсируются энергией, выделяющейся при образовании новых связей, тогда такой процесс становится невыгодным. Например, у кислорода, фтора.

Таким образом ковалентная связь может возникать за счет образования общей электронной пары из двух электронов с противоположно направленными спинами.

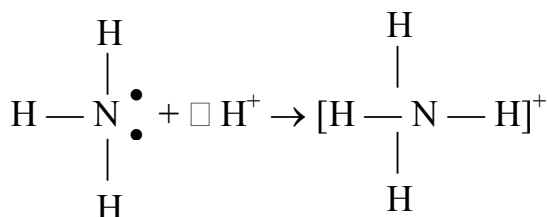
Ковалентная связь во многих случаях может возникнуть и за счет спаренных электронов, имеющихся во внешнем электронном слое одного атома и свободной орбитали второго атома. Такая связь называется **донорно-акцепторной**.

Рассмотрим на примере взаимодействие молекулы  $NH_3$  с ионом водорода  $H^+$ . Атом азота имеет на внешнем электронном слое два спаренных и три неспаренных электрона.



Неспаренные электроны атома азота образуют три электронные пары с электронами атомов водорода. У атома азота остается неподеленная пара электронов  $2s^2$ , т.е. два электрона с противоположно направленными спинами на одной атомной орбитали. Атомная орбиталь иона водорода не содер-

жит электрона (вакантная орбиталь). При сближении молекулы  $\text{NH}_3$  и иона водорода происходит взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота и вакантной орбитали иона водорода. Неподеленная пара электронов становится общей для двух атомов (азота и водорода) и возникает химическая связь. Донор (азот) представляет неподеленную пару, акцептор (ионы водорода) – свободную орбиталь. Обозначая неподеленную пару двумя точками, вакантную орбиталь квадратом, а связи черточками, можно представить образование иона аммония следующей схемой:



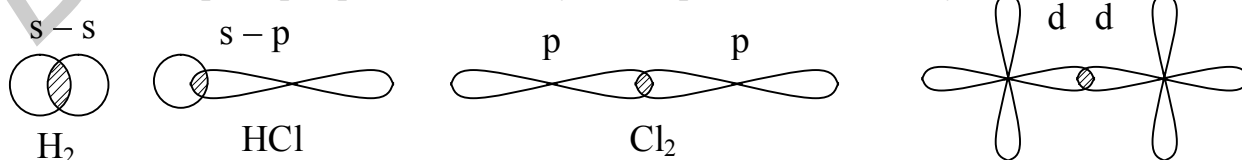
### 2.3 Основные свойства ковалентной связи

Ковалентная связь характеризуется следующими свойствами:

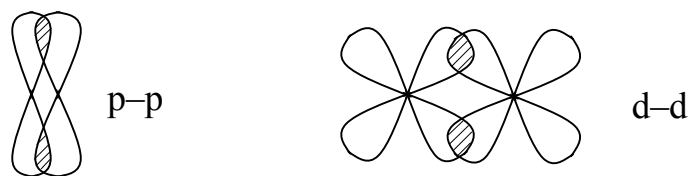
**Насыщаемость** – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Вследствие насыщаемости молекулы имеют определенный состав, например  $\text{H}_2$  или  $\text{HCl}$ , но не  $\text{H}_3$  или  $\text{H}_2\text{Cl}$ . Каждая связь образуется электронами с противоположной ориентацией спинов. Поэтому взаимодействие  $\text{H}_2$  еще с одним атомом водорода будет характеризоваться отталкиванием, т.к. спин его электрона окажется параллельно спину одного из спаренных электронов.

**Направленность.** Как уже говорилось, образование ковалентной связи является результатом перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов. Но такое перекрывание возможно лишь при определенной взаимной ориентации электронных облаков; при этом область перекрывания облаков располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам. Таким образом ковалентная связь характеризуется направленностью (т.е. свойство, определяющее геометрию молекулы). В зависимости от способа перекрывания электронных облаков различают  $\sigma$ ,  $\pi$  и  $\delta$  – связи.

$\sigma$  – связь возникает вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Например, простейший случай образования молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ .



$\pi$  – связь осуществляется при перекрывании электронных облаков по обе стороны линии соединения атомов. Она может возникнуть при перекрывании p – p – орбиталей, d и p – орбиталей или двух d – орбиталей.



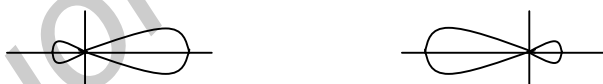
$\pi$  – связь менее прочна, чем  $\sigma$  – связь.

$\delta$  – связь возникает при перекрывании всех 4-х облаков d – орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях.

Таким образом s – электроны участвуют в образовании  $\sigma$  и  $\pi$  – связей, d – электроны – в образовании  $\sigma$ ,  $\pi$  и  $\delta$  – связей. Еще более разнообразны способы взаимодействия f – электронов. Происходит наложение  $\sigma$  и  $\pi$  – связей и образуются двойные и тройные связи.

**Гибридизация.** Часто в образовании ковалентных связей участвуют различные атомные орбитали одного и того же атома (например s и p – орбитали). Но так как форма их различна, то казалось бы, что эти связи должны обладать различной прочностью. Однако экспериментальные данные показывают, что по прочности они не отличаются. Объяснение этого факта было предложено Слейтером и Поллингом с помощью теории гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой теории при образовании молекул происходит изменение энергии и формы атомных орбиталей. Вместо неравноценных s и p – орбиталей образуются гибридные (смешанные) орбитали, имеющие одинаковую энергию и форму. Гибридизация (смешение) электронных облаков происходит во всех случаях, когда в образовании связей у данного атома участвуют электроны различных подуровней, не очень сильно отличающиеся энергией.

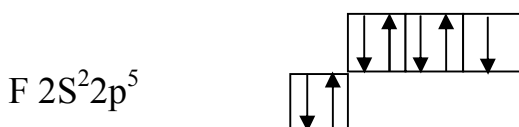
Гибридизированные облака имеют вытянутую форму (большую электронную плотность) по одну сторону от ядра и минимальную – по другую.



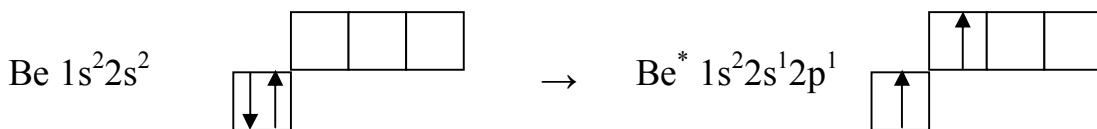
Асимметричность гибридного облака способствует более сильному перекрыванию его с электронными облаками других атомов. Благодаря этому упрочняются связи и понижается энергия молекулы.

Различают три случая гибридизации:

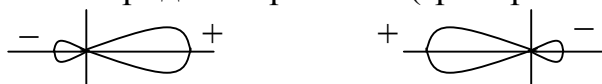
1) sp – гибридизация. Участвуют s и p – электроны, что приводит к образованию двух гибридных облаков, расположенных друг относительно друга под углом  $180^\circ$ . Следовательно молекулы этого типа линейны. Примером такой гибридизации является образование молекулы  $\text{BeF}_2$ . У атома фтора на внешнем слое находится один неспаренный электрон.



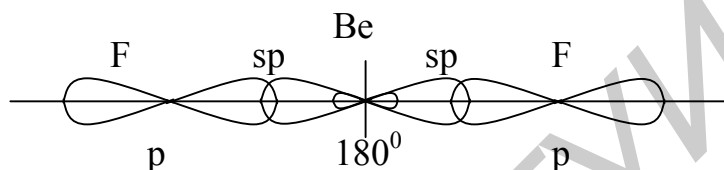
Бериллий в невозбужденном состоянии неспаренных электронов не имеет. Чтобы участвовать в образовании связей он должен перейти в возбужденное состояние.



Образовавшийся  $\text{Be}^*$  имеет два неспаренных электрона, электронное облако одного из них отвечают состоянию  $2s$ , другого –  $2p$ , которые образуют две равноценные гибридные орбитали ( $sp$  – орбитали).



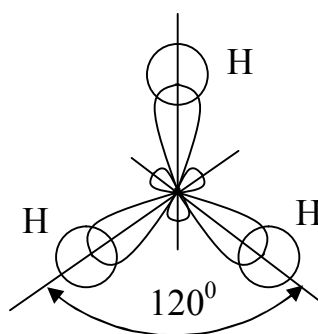
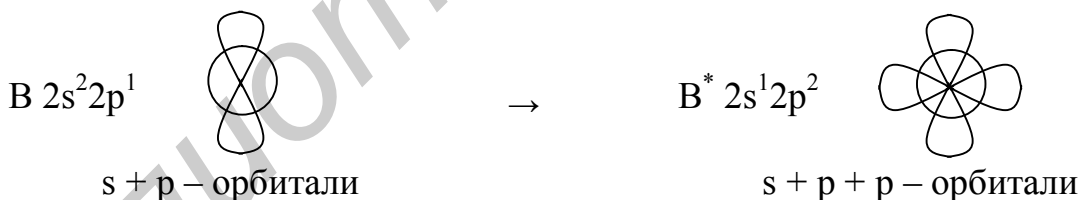
Молекула  $\text{BeF}_2$  представляет собой



Гибридные облака располагаются таким образом, чтобы взаимодействие между электронами было минимальным, т.е. как можно дальше друг от друга. Поэтому при  $sp$  – гибридизации электронные облака располагаются в противоположном направлении ( $180^\circ$ ).

Энергия, которая выделяется при образовании этой связи, значительно больше, чем суммарные затраты на возбуждение и гибридизацию их атомных орбиталей;

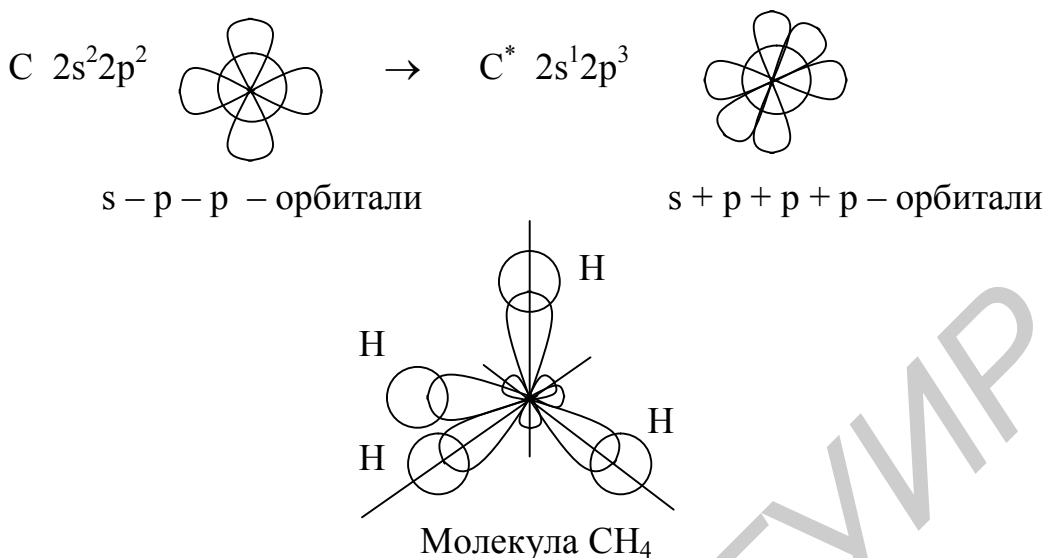
2)  $sp^2$  – гибридизация происходит при смешении одного  $s$  и двух  $p$  – облаков. В этом случае образуются три равноценных гибридных облака, расположенные под углом  $120^\circ$ , например  $\text{BH}_3$ .



Молекула  $\text{BH}_3$

3)  $sp^3$  – гибридизация: участвуют одна  $s$  и три  $p$  – орбитали. Образуются в это случае четыре гибридных облака, ориентированных в пространстве к

четырем вершинам тетраэдра, т.е. под углом  $109^{\circ}28'$ . Например, молекула  $\text{CH}_4$



**Полярность связи.** В зависимости от характера распределения электронной плотности в пространстве между ядрами различают полярные и неполярные молекулы. Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента, например  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , т.е. каждое электронное облако, химическая связь в котором образована общей парой электронов распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. В этом случае ковалентная связь называется **неполярной**.

Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то электронное облако смещено в сторону одного из атомов. В таком случае ковалентная связь называется **полярной**. Это объясняется различной электроотрицательностью (ЭО) атомов. Смещение электронного облака или электронной плотности к более ЭО атому и определяет полярность связи. Например, в  $\text{HCl}$  электронное облако смещено к атому  $\text{Cl}$ , вследствие чего на атоме  $\text{H}$  возникает эффективный положительный заряд  $+\delta$ , на  $\text{Cl}$   $-\delta$  ( $\text{HCl}$   $+0,17$  и  $-0,17$ ). Таким образом полярные молекулы являются диполями, т.е. системами, состоящими из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга, называемым **длиной диполя (l)**. Полярность такой молекулы определяется величиной дипольного момента ( $\mu$ ):

$$\mu = l \cdot q,$$

где  $q$  – величина электрического заряда;

Дипольный момент величина векторная, обычно принято считать направленной от положительного конца диполя к отрицательному.

Молекула тем более полярна, чем больше смещена общая электронная пара к одному из атомов, т.е. чем выше эффективные заряды и чем больше длина диполя. Поэтому в ряду сходно построенных молекул дипольный момент возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей атомов, образующих молекулу.



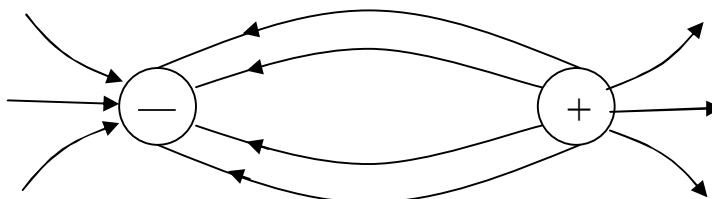
В многоатомных молекулах дипольные молекулы складываются из дипольных моментов отдельных связей и представляют собой векторную сумму дипольных моментов всех связей и неподеленных пар. Результат сложения зависит от структуры молекулы. В зависимости от расположения и симметрии отдельных связей может быть частичная или полная компенсация дипольных моментов молекулы. Например молекула  $\text{CO}_2$  имеет симметричное линейное строение  $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ . Поэтому хотя отдельные связи  $\text{C} = \text{O}$  и имеет сильно полярный характер, вследствие взаимной компенсации их дипольных моментов молекула  $\text{CO}_2$  в целом неполярна ( $\mu = 0$ ). По этой же причине неполярны молекулы, имеющие форму плоского треугольника, высокосимметричные тетраэдрические, квадратичные молекулы. Напротив, в угловых, пирамидальных молекулах компенсация дипольных моментов отдельных связей не происходит и молекулы полярны. Например, в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  полярные связи  $\text{O} - \text{H}$  расположены под углом  $\sim 104^\circ$ , их дипольные моменты не компенсируются и молекула воды является полярной ( $\mu \neq 0$ ).

## 2.4 Ионная связь

Природу ионной связи можно объяснить с позиции электростатической теории химической связи. Согласно этой теории, химическое взаимодействие трактуется как процесс образования ионов и последующего их электростатического взаимодействия. Способность элементов образовывать простые ионы обуславливается электронной структурой, ее можно оценить величиной потенциалов ионизации и энергией сродства атомов к электрону. Элементы, которые отдают электроны и превращаются в положительно заряженные ионы, называются **катионами**. Разумеется, что катионы легче всего образуют элементы с малым потенциалом ионизации, а именно, щелочные и щелочноземельные элементы. Элементы, которые присоединяют электроны и превращаются в отрицательно заряженные ионы, называются **анионами**.

При образовании молекулы между катионами и анионами возникает электростатическое взаимодействие. Соединения с ионной связью легче всего образуются при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами. Однако в этом случае также можно говорить лишь о преимущественном проявлении ионной связи.

Основные свойства ионной связи: **ненаправленность и ненасыщенность**. Ионы можно представить, как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Поэтому каждый ион может притягивать к себе противоположно заряженный ион по любому направлению, т.е. ионная связь **ненаправлена**.



В силу этого взаимодействие этих ионов не может привести к полной взаимной компенсации их силовых полей (**ненасыщение**). Таким образом в случае ненасыщенной и ненаправленной ионной связи энергетически выгодно, когда каждый ион был окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Число ионов, с которыми связан каждый данный ион в кристалле, называется **координационным числом** (к.ч.). Из-за отталкивания одноименных ионов устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов. Величина координационного числа не зависит от электронной структуры атомов, а определяется соотношением:  $r_{\text{кат}}/r_{\text{аниона}}$ :

При  $r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}} - 0,41 - 0,73$  – октаэдр., к.ч. = 6,  
 $r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}} - 0,73 - 1,37$  – куб., к.ч. = 8,  
 $r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}} - 0,41 - 0,28$  – тетраэдр., к.ч. = 4.

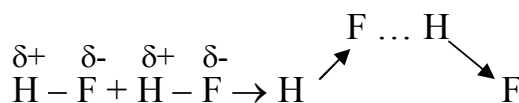
Например

NaCl  $r_{\text{Na}^+} = 0,98/r_{\text{Cl}^-} = 1,81$ ;  $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0,54$ , следовательно к.ч. = 6.  
 CsCl  $r_{\text{Cs}^+} = 1,65/r_{\text{Cl}^-} = 1,81$ ;  $r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0,91$ , следовательно к.ч. = 8.

## 2.5 Водородная связь

Водородной связью называется дополнительная связь, осуществляемая между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом другой молекулы, характеризующимся большой электроотрицательностью, например, атомом фтора, кислорода, азота. Положительно поляризованный атом водорода обладает уникальными свойствами: очень малым размером и отсутствием внутренних электронных слоев, поэтому он может проникать в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома соседней молекулы.

Рассмотрим образование водородной связи при взаимодействии двух молекул фтористого водорода. В молекуле HF электронное облако первоначально принадлежавшее атому водорода сильно смещается к атому фтора. В результате атом фтора приобретает значительный эффективный отрицательный заряд, а ядро атома водорода с внешней стороны почти лишено электронного облака (протон). Между протоном атома водорода и отрицательно заряженным атомом фтора соседней молекулы возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи.



Таким образом атом водорода в полученном димере связан с двумя атомами фтора одной ковалентной связью и одной водородной связью.

Эта связь менее прочная, чем ковалентная. Благодаря водородной связи молекулы соединяются в ассоциации (димеры, полимеры и т.д.), затрудняющие их отрыв друг от друга и служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ как HF, H<sub>2</sub>O по сравнению с другими соединениями этого типа.

Водородная связь играет важную роль в процессе кристаллизации, растворения, диссоциации, образования кристаллогидратов. Существенную роль она играет в биологических процессах. Легко образовываясь и разрываясь при обычной температуре, она регулирует биопроцессы. Предполагают, что она играет существенную роль в механизме наследственности, памяти и т.д. Природа ее до настоящего времени не выяснена.

## 2.6 Металлическая связь

Изучение физико–химических свойств металлов показало, что это, в основном, кристаллические вещества (исключая Hg), обладающие высокими значениями электро– и теплопроводности. Это обусловлено наличием в них электронов проводимости, свободно передвигающихся по кристаллу. Кристалл состоит из одинаковых частиц, следовательно между ними не могут возникнуть силы взаимодействия, обеспечивающие металлическую связь. Нельзя также объяснить существование металлического состояния с точки зрения ковалентной связи, при которой каждый атом связан с каждым из своих соседей общей парой валентных электронов. Наиболее типичными металлами являются элементы первых 3–х групп, но число валентных электронов у них невелико 1 – 3, реже 4, поэтому они могли бы установить ковалентную связь только с 2 – 3 соседними атомами, в то время как в подавляющем большинстве металлических кристаллов ковалентное число равно 8 – 12.

Какие же силы действуют при металлической связи? При конденсации паров металлов в жидкое или твердое состояние атомы сближаются настолько близко, что электронные облака существенно перекрываются. Вследствие этого валентные электроны могут переходить с одного атома на другой и могут довольно свободно перемещаться по всему объему. Таким образом, валентные электроны нельзя считать связанными с одним или двумя атомами, они являются общими для всего объема металла. Поэтому их часто называют обобществленными или коллективизированными.

Свобода их движения внутри кристалла и их большое число в единице объема позволяют провести некоторую аналогию между свойствами валентных электронов в металле и свойствами молекул газа: и те и другие могут свободно перемещаться по всему объему (для газа – это объем сосуда, для электронов – объем кристалла). Поэтому для обозначения совокупности валентных электронов пользуются термином “электронное облако” или “электронный” газ.

Электронное облако является общим для всего кристалла, оно связывает большое число ионов металла. Если бы этого цементирующего действия

не было, заряженные ионы металла должны были бы под действием кулоновских сил отталкивания удалиться друг от друга.

Под влиянием двух противоположных сил: стягивающее действие коллективизированных электронов и сил отталкивания – ионы располагаются на некотором равновесном расстоянии друг от друга, соответствующем минимальной потенциальной энергии системы.

## 2.7 Межмолекулярное взаимодействие

Когда вещество находится в газообразном состоянии, тогда образующие его частицы хаотически движутся и находятся на больших (в сравнении с их собственными размерами) расстояниях друг от друга. Вследствие этого силы взаимодействия между ними пренебрежительно малы.

Иначе обстоит дело, когда вещество находится в конденсированном состоянии – в жидком или твердом. Здесь расстояния между частицами малы и силы взаимодействия между ними велики.

Силы, удерживающие частицы жидкости или твердого тела друг около друга, имеют электрическую природу. В данном случае речь будет идти о веществах с молекулярной структурой, т.е. когда в узлах кристаллической решетки находятся молекулы и между этими молекулами существует межмолекулярное взаимодействие. Эти силы называются остаточными или Ван-дер-Ваальсовыми силами, складываются из трех видов: ориентационное, индукционное, дисперсионное взаимодействие.

1. Если вещество состоит из полярных молекул, например  $H_2O$ ,  $HCl$ , то в конденсированном состоянии эти молекулы ориентированы так, что силы притяжения преобладают над силами отталкивания вследствие того, что соседние молекулярные диполи ориентируются друг по отношению к другу противоположно заряженными полюсами. Такой вид межмолекулярного взаимодействия называется **ориентационными**.

2. Второй вид взаимодействия осуществляется между полярной и неполярной молекулами. Каждый атом полярной молекулы создает вокруг себя электрическое поле, которое оказывает поляризующее действие на ближайший атом соседней неполярной молекулы. Молекула поляризуется, а образовавшийся индуцированный диполь поляризует соседние молекулы – **индукционное взаимодействие**. В результате обе молекулы притягиваются друг к другу как диполи.

3. **Дисперсионное взаимодействие**. В результате колебательного движения электронов и ядер возникает мгновенные диполи. При согласованном движении электронов такие мгновенные диполи ориентируются друг к другу противоположно заряженными концами, в результате происходит их электростатическое притяжение.

Эти силы отличаются от ковалентных сил отсутствием направленности и насыщенности.

Силы Ван-дер-Ваальса обычно очень малы, поэтому энергия связи в молекулярных кристаллах очень мала (она обусловлена существованием

твердого состояния инертных газов, водорода,  $O_2$ ,  $N_2$ ). Поэтому твердые тела, имеющие этот вид связи, неустойчивы, летучи и имеют низкие температуры плавления.

## 2.8 Агрегатное состояние веществ

Агрегатным называется состояние вещества, обусловленное взаимодействиями между его частицами, а также характером движения самих частиц. Различают твердое, жидкое, газообразное и плазменное состояния веществ. В зависимости от условий (температуры и давления) одно и то же вещество может находиться во всех агрегатных состояниях.

В твердом состоянии частицы вещества совершают тепловые колебательные движения, среднее расстояние между частицами порядка размеров самих частиц, а энергия взаимодействия между частицами значительно превышает их среднюю кинетическую энергию.

Вероятность пребывания частиц возле фиксированных равновесных положений максимальна, поэтому твердые тела имеют определенную форму и объем.

При повышении температуры амплитуда колебаний возрастает, а энергия взаимодействия меньше энергии тепловых колебаний частиц, которые совершают колебательные и вращательные движения, а также могут перемещаться, не разрывая плоскости связи между собой; закономерности в распределении частиц нарушаются.

В жидком состоянии вещества принимают форму сосуда, который они заполняют, либо форму шара в условиях невесомости.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается испарением жидких или возгонкой твердых тел. Вещество переходит в газообразное состояние, частицы расположены далеко друг от друга, а энергия их взаимодействия минимальна.

Повышение температуры до  $10^6 - 10^7$  °С – разряженных газообразных систем приводит к ионизации молекул и газ переходит в специфическое состояние с электронно–ионной проводимостью называемое плазменным состоянием. Ионы, появившиеся в плазме в результате отщепления электронов, способны к дальнейшим химическим реакциям.

## 2.9 Конденсированное состояние

Жидкое и твердое состояния веществ объединяются под общим названием конденсированное.

Наиболее простым из конденсированных состояний является твердое агрегатное состояние, из которого различают кристаллическое (истинно твердое) и аморфное.

В кристаллах реализуется дальний порядок – *упорядоченность в расположении частиц, повторяющаяся на неограниченно больших расстояниях*. Регулярное расположение образующих кристалл частиц (атомов,

ионов, молекул) может быть изображено в виде так называемой кристаллической решетки, в узлах которой располагаются центры частиц, формирующих данный кристалл.

В аморфных телах, напоминающих структуру застывшей жидкости, сохраняется только “ближний порядок” – *упорядоченность в расположении частиц на 2 – 3 межатомных расстояния (стекло, резина, пластмассы).*

По аналогии с жидким телом аморфные тела **изотропны** (в любых направлениях свойства одинаковы) кристаллические тела – **анизотропны**, т.е. величина того или иного параметра в кристаллической решетке различна в направлении различных его осей.

Причина анизотропии кристаллов состоит в том, что кристаллы имеют строго упорядоченное строение. Если произвести сечение такого кристалла различными плоскостями перпендикулярно плоскости чертежа (рис. 2.3), то в зависимости от ориентации плоскостей, густота (плотность) расположения атомов на них будет различной, а следовательно, и, механическая прочность, электрические, тепловые, магнитные и оптические свойства будут различны.

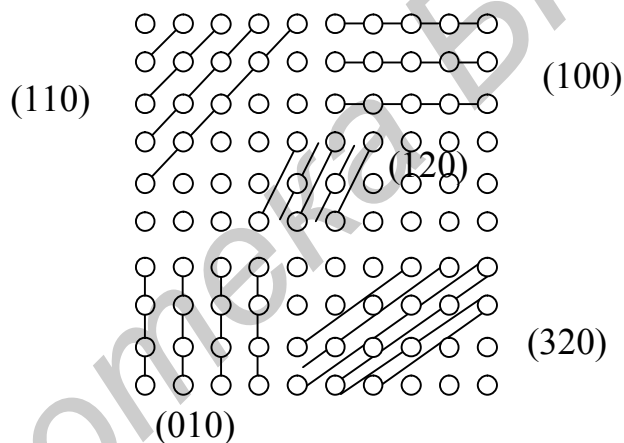


Рис. 2.3 Схема сечения кристалла различно ориентированными плоскостями

По мере нагревания аморфных веществ тепловое движение частиц увеличивается, а вязкость снижается, свойства постепенно меняются и приближаются к свойствам жидких тел.

Характерным признаком кристаллического состояния является наличие **постоянной температуры плавления или кристаллизации**. Аморфные тела не имеют определенной температуры плавления. При нагревании они постепенно размягчаются, начинают растекаться и переходят в жидкое состояние.

Аморфное состояние является неравновесным, нестабильным (метастабильным) и при определенных условиях может переходить в кристаллическое – стабильное состояние. Следует отметить особое, промежуточное состояние (мезоморфное), или жидкокристаллическое, обладающее свойствами жидкости (текучесть) и свойствами кристаллов (анизотропия).

## 2.10 Химическая связь в твердых телах

Физико–химические свойства твердых тел обусловлены характером связи в молекулах, в соответствии с чем все кристаллы делятся на: **ионные, ковалентные, металлические, молекулярные.**

Основными параметрами этих кристаллических решеток являются: координационное число, параметры и энергия решетки.

Координационное число – это число ближайших частиц для той или иной частицы в кристалле. Решетки различных веществ различаются между собой не только по природе образующих их частиц, но и по взаимному расположению их в пространстве. Такую решетку можно охарактеризовать ее элементарной ячейкой – наименьшая часть кристалла, имеющая все особенности структуры данной решетки, мысленно выделенная из общего пространства (рис. 2.4). Размеры элементарной ячейки называются параметрами решетки.

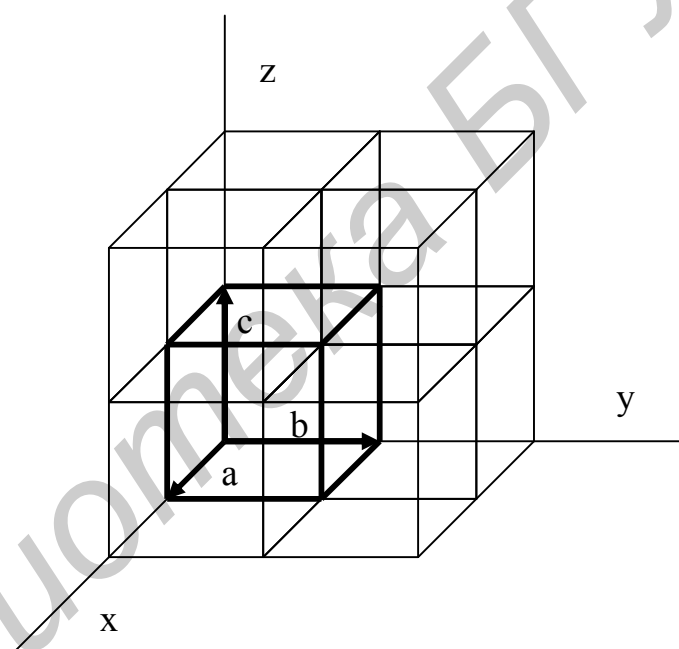


Рис. 2.4 Элементарная ячейка

Под энергией решетки понимают ту энергию, которая выделяется при образовании кристаллов из частиц, составляющих решетку и находящихся в свободном состоянии при той же температуре.

**Ионные кристаллы** – кристаллические решетки этого типа состоят из чередующихся положительно и отрицательно заряженных ионов, соединенных силами электростатического притяжения, т.е. в них реализуется ионный тип связи. Основной тип кристаллических решеток ионных кристаллов – тип NaCl (рис. 2.5).

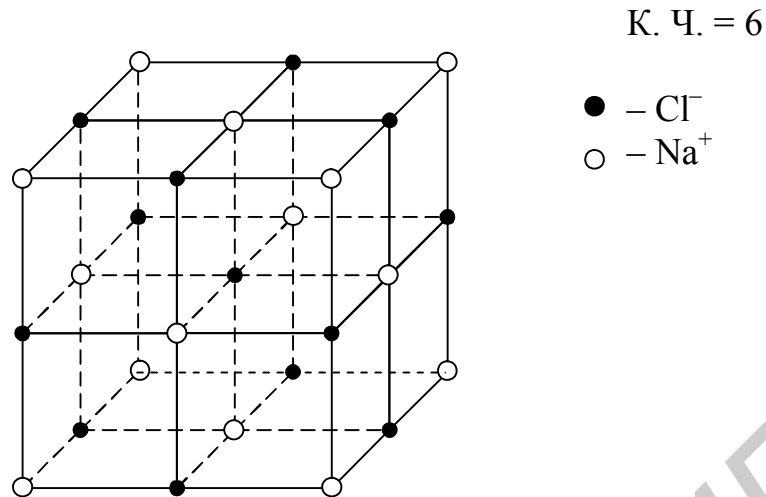


Рис. 2.5 Кристаллическая решетка NaCl

Ионные кристаллы образуются при взаимодействии атомов, имеющих большую разность ЭО.

Структурный тип NaCl имеют большинство оксидов, некоторые сложные полупроводниковые соединения. Энергия ионных кристаллов достигает больших значений (кДж/моль): BeO – 4530, NaCl – 770. Они имеют высокую прочность, хрупкость, высокие температуры плавления. Большинство ионных кристаллов – диэлектрики.

**Ковалентные кристаллы** – состоят из атомов, связанных ковалентными связями, к.ч. = 4. Энергия кристаллизации достаточно велика 200 – 500 кДж/моль. Характеризуются высокой прочностью, твердостью, температурами плавления. Электропроводность может меняться от типичного диэлектрика (нитрид бора, кварц, алмаз) до полупроводников (Si, Ge и др.).

Примером кристаллической решетки с ковалентными связями служит решетка алмаза. Структурный тип алмаза представляет собой центрированный тетраэдр, который можно отнести к кубической системе (рис. 2.6). Структурный тип сфалерита или вюрцита, который характерен для полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ , аналогичен структуре алмаза. Но так как она состоит из двух различных видов атомов, то центры атомов малых кубов (элементарных ячеек) заняты атомами другого вида по сравнению с вершинами и центрами граней большого куба. Решетку вюрцита можно представить как систему двух гексагональных решеток, построенных из различных атомов, и вдвинутых одна в другую по вертикали таким образом, что атомы одной решетки центрируют тетраэдрические пустоты другой. Различие решеток вюрцита и сфалерита в том, что расположение атомов одного рода в сфалерите такое как в гранецентрированном кубе, а в вюрците – как в гексагональной упаковке.



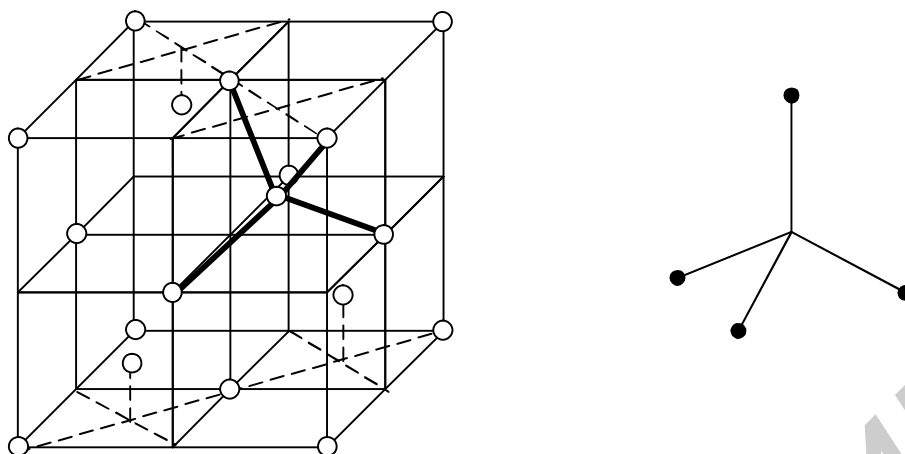


Рис. 2.6 Кристаллическая решетка алмаза

Вещества различные по химическому составу, но имеющие одинаковый структурный тип решетки, называются **изоморфными**, они могут совместно кристаллизовываться, образуя твердые растворы. Например: Au – Ag, Si – Ge.

**Металлические кристаллы** – в узлах кристаллической решетки расположены ионы, в междоузлиях – свободные электроны (электронный газ). Устойчивость кристалла обеспечивается силами притяжения между положительными ионами и электронным газом (металлическая связь). Особенностью кристаллической структуры металлов являются большие координационные числа (8 – 12), свидетельствующие о большой плотности упаковки в кристаллических решетках. Энергия решетки занимает промежуточное положение между ковалентными и молекулярными кристаллами, хотя у некоторых металлических кристаллов достигает высоких значений 600 – 800 кДж/моль.

Типичные для металлов кристаллические решетки приведены на рис. 2.7:

- **Объемно-центрированная кубическая решетка** – характеризуется к.ч. = 8, плотностью упаковки (часть пространства, занятая ионами в данном кубе) ~ 68%. В таких решетках кристаллизуются щелочные металлы, V, Nb, Ta, Mo и др.
- **Гранецентрированная кубическая решетка** – характеризуется к.ч. = 12, плотностью упаковки ~ 74%. В таких решетках кристаллизуется Cu, Ni,  $\gamma$  – Fe, Pb и др. металлы.
- **Гексагональная решетка плотной упаковки** – более сложная, но по степени упаковки совпадает с гранецентрированной (~ 74%) к.ч. = 12. В таких решетках кристаллизуется Mg, Be, Zn, Ti и др. металлы.

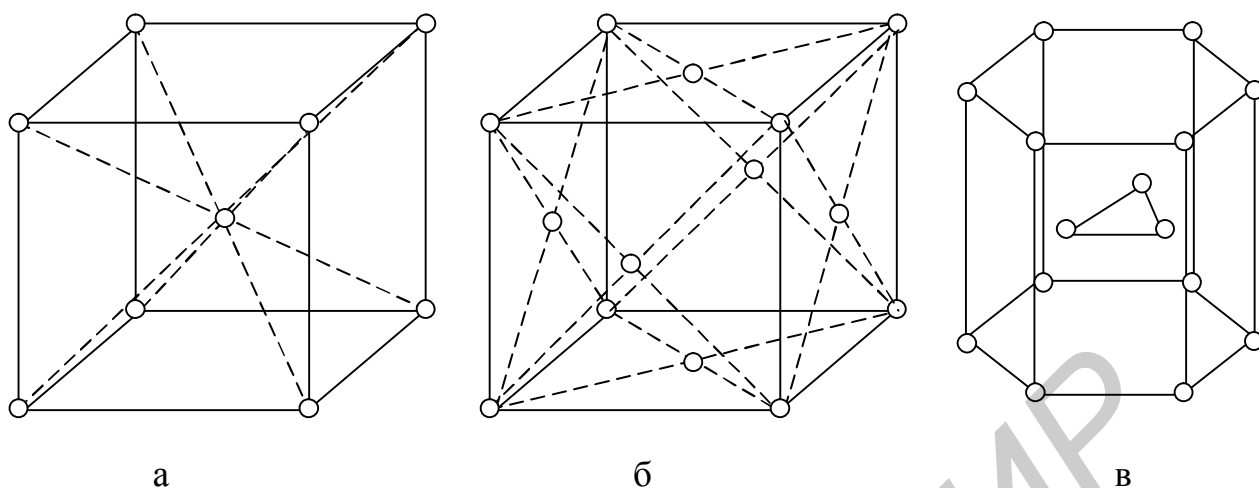


Рис. 2.7 Металлические решетки  
 а – объемноцентрированный куб; б – гранецентрированный куб; в – гексагональная решетка плотной упаковки.

Одни и те же металлы в зависимости от температуры могут кристаллизовываться в различных структурных типах – **полиморфизм** – существование одного и того же вещества в нескольких кристаллических модификациях.  $\alpha$  – Fe (о.ц.к.)  $\rightarrow$   $\gamma$  – Fe (г.ц.к.).

Существование химического элемента в виде нескольких простых веществ, называется аллотропией. Например, олово серое и белое.

**Молекулярные кристаллы.** Структурными единицами в кристаллах этого типа служат молекулы, связанными друг с другом силами Ван-дер-Ваальса или силами водородной связи. Для кристаллов этого типа характерна низкая энергия решетки и связанная с этим малая механическая прочность, низкие температуры плавления и высокая летучесть. Молекулярные кристаллы не проводят электрический ток и обладают низкой теплопроводностью.

Силы Ван-дер-Ваальса можно считать ненаправленными. Поэтому для молекулярных кристаллов со сферическими или близкими к сферическим молекулами характерна структура кубическая (Ne, Ar, Kr) или гексагональная (He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) плотнейшей упаковки. Для молекул несферической формы наблюдается некоторое искажение плотнейшей упаковки. Наибольшие отличия от наиплотнейшей упаковки имеют молекулярные кристаллы с водородными связями, например HCl, H<sub>2</sub>O.

Существует большая группа твердых веществ, в кристаллах которых одновременно реализуются разные по типу связи. Проявление дополнительных видов связи в ковалентных кристаллах может привести к резкому изменению их основных характеристик. Ярким примером кристаллов со смешенными связями служит **графит** (структура которого представлена на рис. 2.8). Атомы углерода связаны друг с другом так, что они образуют слои, в пределах которых действует ковалентная связь, а между слоями – остаточная связь.

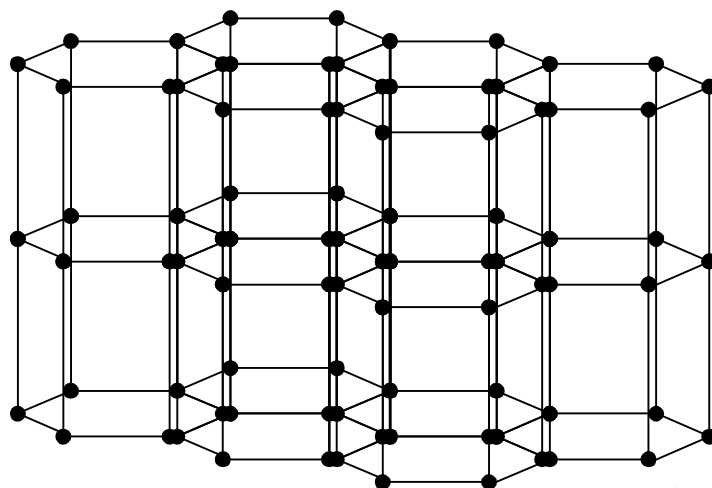


Рис. 2.8 Кристаллическая структура графита.

Библиотека БГУИР

## ТЕМА 3. ЭНЕРГЕТИКА ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, НАПРАВЛЕННОСТЬ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

### 3.1 Предмет химической термодинамики. Основные определения и понятия

Термодинамика – наука, которая изучает переходы энергии из одной формы в другую, энергетические эффекты, сопровождающие различные физико–химические процессы, возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процессов при заданных условиях. Она отличается рядом особенностей, главные из которых:

- имеет дело с макроскопическими величинами, которые могут быть определены опытным путем, либо рассчитаны на основе опытных данных;
- при термодинамических исследованиях любого процесса не рассматривается молекулярная структура вещества, характер сил взаимодействия между частицами, механизм протекания процесса;
- рассматривает процессы вне зависимости от пространства и времени, не касается скорости и пути протекания процесса.

Термодинамика опирается на три закона:

Первый закон термодинамики представляет собой закон эквивалентности энергии. На его основе определяются тепловые эффекты различных процессов.

Второй закон термодинамики устанавливает возможность, направленность и глубину протекания самопроизвольных процессов в заданных условиях.

Третий закон термодинамики позволяет рассчитать абсолютные значения энтропии.

Применение основных законов и положений термодинамики к физико–химическим процессам привело к выделению самостоятельного раздела общей термодинамики, который получил название химической термодинамики.

Прежде чем перейти к изучению основ химической термодинамики необходимо определить основные понятия.

**Система** – совокупность материальных объектов, находящихся во взаимодействии, мысленно или фактически выделенные из окружающей среды. **Гомогенной** называется такая система, внутри которой отсутствуют поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы. Системы, внутри которых такие поверхности раздела имеются называются **гетерогенными**. Гомогенные системы представляют собой одну фазу, гетерогенные содержат не менее двух фаз.

**Фазой** называется однородная часть системы, одинаковая по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностями раздела. Примером гомогенной системы может служить водный раствор сульфата меди или хлорида натрия. Но если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы  $\text{CuSO}_4$  или  $\text{NaCl}$ , то такая система является гетерогенной.

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают: открытые, закрытые и изолированные системы.

Системы, обменивающиеся с окружающей средой и веществом и энергией называются **открытыми**. Если системы не обмениваются с окружающей средой веществом, но возможен обмен энергией, то такая система называется **закрытой**. Системы, совершенно не обменивающиеся с окружающей средой ни веществом, ни энергией называются **изолированными**.

Состояние системы характеризуется определенными параметрами, которые разделяются на **экстенсивные**, зависящие от количества вещества (объем, внутренняя энергия, энтропия и др.) и **интенсивные**, не зависящие от количества вещества (температура, давление, плотность и т.д.).

Любые изменения хотя бы одного из параметров, характеризующих состояние системы, обуславливают протекание термодинамического процесса. Процессы, протекающие при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ) называются **изотермическими**; при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ) – **изохорическими**; при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ) – **изобарическими**. **Адиабатическими** называют такие процессы, при протекании которых система не получает и не отдает теплоты ( $Q = 0$ ).

Термодинамические процессы могут быть **обратимыми** (если при протекании их система возвращается в начальное состояние и во внешней среде не произошло никаких изменений) и **необратимыми**, которые не удовлетворяют вышеуказанным условиям.

Если состояние системы не изменяется в течение времени, то такая система находится в состоянии равновесия, из которого она самопроизвольно, без вмешательства извне выйти не может. Различают: **ложное** равновесие, когда ввиду ничтожной скорости процесса не происходит заметного изменения свойств системы; такая система называется метастабильной или квазистабильной и **стабильное** равновесие, когда система находится в истинном равновесии.

### 3.2 Внутренняя энергия, энтальпия, работа. Первый закон термодинамики

**Внутренняя энергия** ( $U$ ) характеризует общий запас энергии системы. Сюда входят: энергия колебания атомов, кинетическая и потенциальная энергии молекул, энергия движения электронов, межядерное взаимодействие и т.д., т.е. все виды энергии всех частиц, составляющих систему, за исключением потенциальной энергии положения системы в пространстве и кинетической энергии движения системы как целого.

Внутренняя энергия является **функцией состояния**, т.е. изменение ее не зависит от того, через какие промежуточные (стадии) идет процесс, а определяется только исходным и конечным состоянием. Эта величина экстенсивная, измеряется в Дж или кал (ккал).

Абсолютная величина внутренней энергии системы не поддается определению, однако можно определить ее изменение  $\Delta U = U_2 - U_1$  в различных

процессах. Если  $\Delta U$  возрастает, то считается положительной величиной, и отрицательной, если  $\Delta U$  уменьшается.

Изменение внутренней энергии при переходе от одного состояния к другому может осуществляться как в форме теплоты ( $Q$ ), так и в форме работы ( $A$ ).

**Теплота ( $Q$ )** является мерой энергии, переданной от одного тела другому за счет разницы температур этих тел. Эта форма передачи энергии связана с хаотическими столкновением молекул соприкасающихся тел. При этом молекулы более нагретого тела передают энергию молекулам менее нагретого тела. Перенос массы при этом не происходит.

**Работа ( $A$ )** – это мера передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой совершается работа, или, другими словами, мера энергии, переданной от одного тела к другому, за счет перемещения масс под действием каких-либо сил. Сюда относятся: поднятие тел в поле тяготения, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, расширение газа т.д.

Теплота и работа зависят от пути протекания процесса, следовательно они не являются функциями состояния. Теплота и работа характеризуют способ или форму передачи энергии. Теплоту выражают в Дж или кал (калл), работу – в Дж.

**I – й закон термодинамики** – это частный случай закона сохранения энергии: *в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным.* Отсюда следует **закон эквивалентности различных форм энергии: разные энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.**

Для любого физико-химического процесса справедливо равенство:

$$Q = \Delta U + A, \quad (3.1)$$

*которое означает, что теплота ( $Q$ ), подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и на работу ( $A$ ), совершенную системой.* Уравнение (3.1) – математическое выражение первого закона термодинамики.

Для бесконечно малого изменения величины равенство (3.1) имеет вид:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (3.2)$$

Следует заметить, что работа  $A$  представляет собой сумму

$$A = P \cdot \Delta V + A'_{\max} \quad (3.3)$$

где  $P \cdot \Delta V$  – работа преодоления внешнего давления  $P$ , необходимая для удержания системы в состоянии механического равновесия  $\Delta V$  – изменение объема от  $V_1$  к  $V_2$ ,  $V_2 > V_1$ .  $A'_{\max}$  – работа против электрических, гравитационных и других сил, т.е. не связанная с изменением термодинамических параметров (так называемая полезная работа).

Учитывая, что для химических взаимодействий наиболее характерна работа расширения ( $(A'_{\max} = 0)$ ), выражение (3.1) запишем в виде:

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (3.4)$$

Тогда, для **изохорических процессов** ( $V = \text{const}$ )

$$P \cdot \Delta V = 0, Q_V = \Delta U, \quad (3.5)$$

которое означает, что **вся подведенная к системе теплота ( $Q_V$ ) расходуется на увеличение внутренней энергии.**

Для **изобарического** процесса ( $P = \text{const}$ ) выражение (3.4) можно представить в виде:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1) \quad (3.6)$$

Сумму ( $U + P \cdot V$ ) называют **энтальпией** системы ( $H$ ). Тогда

$$H = U + P \cdot V. \quad (3.7)$$

Подставив энтальпию  $H$  в выражение (3.6) получим:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (3.8)$$

т.е. **теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.**

Так же как и для внутренней энергии абсолютное значение энтальпии определить невозможно, но можно определить ее изменение  $\Delta H$  при переходе системы из одного состояния в другое. Тогда

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V, \quad (3.9)$$

т.е. **энтальпия (теплосодержание) – это полная энергия расширенной системы.** Энтальпия зависит от природы и массы вещества, его агрегатного состояния, является функцией состояния (не зависит от пути и способа проведения процесса). Это величина экстенсивная, выражается в Дж/моль или кДж/моль.

Если реагенты системы жидкие и твердые вещества (конденсированное состояние), то изменение объема в ходе процесса невелико и разность между  $\Delta H$  и  $\Delta U$  можно пренебречь. Тогда

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (3.10)$$

Для газообразных систем изменение объема значительно и его необходимо учитывать. Подставляя в соотношение (3.9) вместо  $P \cdot \Delta V$  выражение  $\Delta n \cdot R \cdot T$  (из уравнения Клапейрона – Менделеева), получим

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T, \quad (3.11)$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных веществ, участвующих в реакции, и равно разности между суммарным числом молей газообразных продуктов реакции ( $n'$ ) и суммарным числом молей газообразных исходных веществ ( $n$ ):

$$\Delta n = \sum n'_{\text{пр.р}} - \sum n''_{\text{исх.в-в}} \quad (3.12)$$

Для **изотермического** процесса ( $T = \text{const}$ )  $\Delta U = 0$ . Тогда уравнение (3.1) примет вид

$$Q_T = A \quad (3.12)$$

т.е. **вся подводимая теплота расходуется на совершение работы.**

В **адиабатическом** процессе  $Q = 0$ , тогда уравнение (3.1) имеет вид:

$$\Delta U + A = 0, A = -\Delta U \quad (3.13)$$

следовательно **работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии.**

Первый закон термодинамики имеет важное значение, так как позволяет решать различные практические задачи: определять тепловые эффекты

физико–химических процессов, работу расширения или сжатия идеального газа и т.д.

### 3.3 Тепловые эффекты физико–химических процессов. Теплохимические законы

В результате протекания физико–химических процессов может выделяться или поглощаться тепло, что обусловлено перестройкой энергетических уровней атомов или молекул участвующих и образующихся в ходе процесса веществ.

**Теплота, выделяемая или поглощаемая при протекании физико–химических процессов** при условии, что процесс протекает непрерывно при постоянном объеме или давлении и единственным видом работы является работа против внешнего давления, называется **тепловым эффектом**. Соотношения (3.5) и (3.8) позволяют определять тепловые эффекты: при постоянном объеме он равен изменению внутренней энергии ( $\Delta U$ ), при постоянном давлении – изменению энтальпии ( $\Delta H$ ).

Процессы, протекающие с выделением теплоты называются **экзотермическими**  $\Delta H (\Delta U) < 0$ , а с поглощением теплоты – **эндотермическими**  $\Delta H (\Delta U) > 0$ .

Тепловой эффект процесса определяется как экспериментально (калометрическим способом), так и с помощью термохимических расчетов. Его можно рассчитать, если известны теплоты образования исходных веществ и продуктов, образующихся в результате протекания реакции. **Изобарной теплотой образования** сложного вещества ( $\Delta H_{\text{ОБР}}$ ) называется количество энергии, выделяемое, реже поглощаемое при образовании 1 моль сложного вещества из простых. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных условиях ( $T = 298 \text{ К}$  и  $P = 101,3 \text{ кПа}$ ), то теплота образования 1 моля соединения называется **стандартной теплотой образования** ( $\Delta H_{\text{ОБР}}^{\circ}$ ). Для большинства сложных веществ стандартные теплоты образования приведены в справочных таблицах; для простых веществ ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) – условно приняты равными нулю.

Расчеты тепловых эффектов основаны на двух законах:

— **Закон Лавуазье–Лапласа** – теплота образования сложного вещества равна по абсолютной величине и обратно по знаку теплоте его разложения.

— **Закон Гесса** – тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания и числа стадий, а зависит от начального и конечного состояния системы или суммарный тепловой эффект многостадийного процесса ( $\Delta H_{\text{СУМ}}$ ) равен алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных стадий ( $\Delta H_i$ ), т.е.

$$\Delta H_{\text{СУМ}} = \sum \Delta H_i \quad (3.14)$$

Из закона Гесса следует, что **суммарный тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции ( $\Delta H_{\text{КОН}}^{\circ}$ ) и суммой теплот обра-**

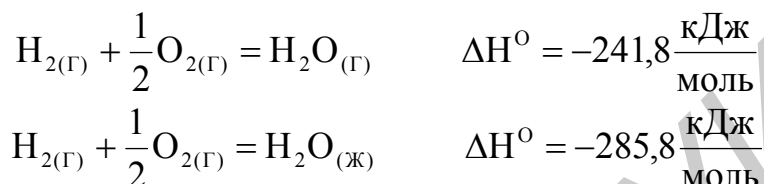


зования исходных веществ ( $\Delta H_{\text{ИСХ}}^{\circ}$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнении реакции, т.е.

$$\Delta H_{\text{Х.Р.}}^{\circ} = \sum n' \cdot \Delta H_{\text{КОН}}^{\circ} - \sum n'' \cdot \Delta H_{\text{ИСХ}}^{\circ}, \quad (3.15)$$

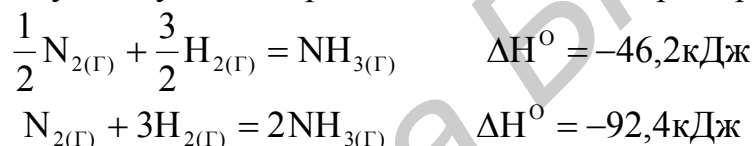
где  $n'$  и  $n''$  – стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении реакции.

Численное значение теплового эффекта зависит: а) от природы веществ и их агрегатного состояния. Например, процесс образования воды из водорода и кислорода в зависимости от ее агрегатного состояния характеризуется различными величинами.



Буквы в круглых скобках у химических формул указывают на агрегатное состояние веществ: кристаллическое (кр), жидкое (ж), газообразное (г).

б) от числа молей участвующих в реакции веществ. Например:



Закон Гесса позволяет рассчитать тепловые эффекты химических реакций, фазовых и модификационных превращений, термического разложения веществ и др. физико-химических процессов.

### 3.4 Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа

Так как внутренняя энергия веществ является функцией объема, давления и температуры, то, очевидно, и тепловые эффекты реакций зависят от условий, при которых эти реакции протекают. Практически наибольшее значение имеет влияние температуры на тепловые эффекты процессов.

Термохимические опыты показывают наличие хотя и небольшого, но вполне определенного изменения теплового эффекта реакции с температурой. Чтобы его найти необходимо знать характер зависимости теплового эффекта от температуры. Исследуя эту зависимость Кирхгоф использовал температурный коэффициент теплового эффекта, равный отношению приращения теплового эффекта  $d(\Delta H)$  (для  $P = \text{const}$ ) и  $d(\Delta U)$  (для  $V = \text{const}$ ) к изменению температуры  $dT$ .

Установлено, что температурный коэффициент теплового эффекта определяется изменением мольной теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ.

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p, \quad (P = \text{const}) \quad (3.16)$$

где  $\Delta C_p$  – изменение изобарной теплоемкости.

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_v, \quad (V = \text{const}) \quad (3.17)$$

где  $\Delta C_v$  – изменение изохорной теплоемкости.

Уравнения (3.16) и (3.17) выражают закон Кирхгофа: **температурный коэффициент теплового эффекта равен изменению теплоемкости системы, обусловленному протеканием данного процесса.**

Следует отметить, что для газообразных систем справедливо соотношение:

$$C_p - C_v = R, \quad (\text{уравнение Майера}) \quad (3.18)$$

где  $R$  – газовая постоянная, равная  $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

При этом для одноатомного газа  $C_v = \frac{3}{2} \cdot R$  и  $\frac{5}{2} \cdot R$  для двухатомного газа.

При исследовании температурной зависимости тепловых эффектов чаще используется уравнение (3.16), так как большинство процессов протекает при  $P = \text{const}$ . Если  $\Delta C_p > 0$ , то  $\frac{d(\Delta H)}{dT} > 0$ , следовательно с повышением температуры тепловой эффект будет увеличиваться. Если же  $\Delta C_p < 0$ , то  $\frac{d(\Delta H)}{dT} < 0$  – с ростом температуры тепловой эффект уменьшается.

Для получения расчетной формулы уравнение Кирхгофа (3.16) необходимо проинтегрировать

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (3.19)$$

Для небольшого температурного интервала можно пренебречь изменением теплоемкости и считать  $C_p$  постоянной, не зависящей от температуры величиной. Тогда

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1), \quad C_p \neq f(T) \quad (3.20)$$

Принимая  $T_1 = 298\text{K}$ , выражение (3.20) имеет вид:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p \cdot (T - 298). \quad (3.21)$$

Изменение теплоемкости  $\Delta C_p$  определяется разностью суммарных теплоемкостей продуктов реакции ( $C_{p_{\text{кон}}}$ ) и исходных веществ ( $C_{p_{\text{исх}}}$ ), взятых с учетом стехиометрических коэффициентов ( $n'$  и  $n''$ ) в уравнении реакции

$$\Delta C_p = \sum n' \cdot C_{p_{\text{кон}}}^0 - \sum n'' \cdot C_{p_{\text{исх}}}^0. \quad (3.22)$$

### 3.5 Работа идеального газа

Для большинства физико–химических процессов единственным видом работы является работа против внешнего давления. Многие газы при достаточно низких давлениях и высоких температурах подчиняются законам идеальных газов. Первый закон термодинамики позволяет вывести математические соотношения для вычисления работы идеального газа в различных тер-

динамических процессах. Как уже указывали, работа против внешнего давления выражается  $A = P \cdot \Delta V$  или для конечного изменения объема от  $V_1$  до  $V_2$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (3.23)$$

**Изохорный процесс** отвечает условию постоянства объема ( $V = \text{const}$ ), работа расширения равна нулю.  $A = 0$ .

В **изобарном процессе** ( $P = \text{const}$ ) интегрирование выражения (3.23) приводит к соотношению

$$A = P \cdot (V_2 - V_1) \quad (3.24)$$

Пользуясь выражением  $P \cdot V = R \cdot T$  для 1 моля, можно в выражении (3.24) заменить  $P \cdot V_1$ , на  $R \cdot T_1$  и  $P \cdot V_2$  на  $R \cdot T_2$ , тогда

$$A = R \cdot (T_2 - T_1), \quad (3.25)$$

а для  $n$  молей

$$A = n \cdot R \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.26)$$

т.е. работа расширения совершается за счет повышения температуры.

Для вычисления работы газов в **изотермическом процессе** ( $T = \text{const}$ ) в уравнение (3.23) подставим  $P = \frac{RT}{V}$  (из уравнения Клапейрона–Менделеева для 1 моля), получим выражение:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV, \text{ которое после интегрирования имеет вид:}$$

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.27)$$

а для  $n$  молей

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.28)$$

Зная, что при постоянной температуре давление обратно пропорционально объему ( $P \cdot V = \text{const}$ ), то работу можно выразить и через отношение давлений  $P_1$  и  $P_2$ .

$$A = n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (3.29)$$

В **адиабатическом процессе** ( $Q = 0$ ) работа совершается за счет убыли внутренней энергии (выражение 3.13). Но так как  $dU = C_v \cdot dT$  после интегрирования соотношения (3.13) получим:

$$A = C_v \cdot (T_1 - T_2), \quad (3.30)$$

а для  $n$  молей

$$A = n \cdot C_v \cdot (T_1 - T_2) \quad (3.31)$$

### 3.6 Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики, являясь законом сохранения энергии, рассматривает уже завершившиеся процессы, но не указывает направление, возможность и полноту протекания процесса, а это является основной задачей при исследовании любого процесса.

Можно представить ряд явлений, не противоречащих первому закону термодинамики, но тем не менее совершенно невозможных. Например, два тела с разной температурой касаются друг друга и теплота может переходить от одного тела к другому, причем согласно первому закону термодинамики нет никаких препятствий, чтобы горячее тело еще более нагрелось от холодного. Однако, из опытов известно, что таких процессов не бывает: теплота всегда переходит от более горячего тела к менее горячему. Таким принципом, устанавливающим какие процессы возможны и какие невозможны, является **второй закон термодинамики**, который, как и первый закон, был открыт опытным путем. Он имеет несколько формулировок, в зависимости от той группы явлений, к каким он прилагается.

- Всякая система стремится к состоянию равновесия, независимо от того быстро или медленно протекают в ней процессы.
- Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу.
- Невозможно всю теплоту превратить в полную работу, часть ее непременно теряется ( $A'_{\max} < Q$ ).

Работы австрийского физика Больцмана, направленные на установление взаимосвязи между законами термодинамики и движением молекул, показали, почему тепло не может полностью превратиться в работу. **“Естественные процессы развиваются необратимо в направлении увеличения беспорядка”** (Больцман). Причина, почему тепло не может полностью превращаться в работу заключается в тенденции природы к увеличению беспорядка.

Та часть теплоты ( $Q$ ), которая не может быть превращена в работу и характеризует меру беспорядка ( $S$ ) получила название **связанной энергии**.

$$Q = T \cdot \Delta S \quad \text{или} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} \quad (3.32)$$

Соотношение (3.32) является **математическим выражением второго закона термодинамики**.

Энтропия  $S$  – является функцией состояния, т.е. ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы, величина экстенсивная, характеризует меру неупорядоченности в системе. **Физический смысл энтропии – мера рассеянной энергии, отнесенной к одному градусу**, измеряется в  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Численное значение энтропии зависит от природы веществ, фазового (агрегатного) состояния, температуры.

В отличие от энтальпии для любого вещества можно вычислить абсолютное значение энтропии, которое также принято относить к определенным условиям. Так, при стандартных условиях ( $T = 298 \text{ К}$  и  $P = 101,3 \text{ кПа}$ ) стандартная энтропия обозначается  $S_{298}^{\circ}$ , и известна для многих веществ, но для простых веществ не равна 0.

Энтропия носит вероятностный характер и связана с термодинамической вероятностью осуществления данного состояния системы ( $W$ ) соотношением

$$S = k \ln W, \quad (3.33)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ .

Термодинамическая вероятность  $W$  – это число микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние.

При переходе вещества из кристаллического ( $W_1$ ) в жидкое ( $W_2$ ), затем газообразное ( $W_3$ ) состояния термодинамическая вероятность  $W$  увеличивается. Так как  $W_1 < W_2 < W_3$ , следовательно увеличивается и энтропия  $S_1 < S_2 < S_3$ . С понижением температуры энтропия уменьшается и при  $T = 0 \text{ К}$  состояние системы может быть осуществлено только одним распределением молекул, обмен местами молекул невозможен ( $W = 1$ ) и  $S$  стремится к 0.

При нагревании энтропия растет; а при фазовых переходах изменяется скачкообразно (рис. 3.1). Численное значение изменения энтропии при фазовых переходах определяется из соотношения:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T_{\text{пер}}} \quad (3.34)$$

где  $\Delta H$  – энтальпия перехода;  $T$  – температура фазового перехода.

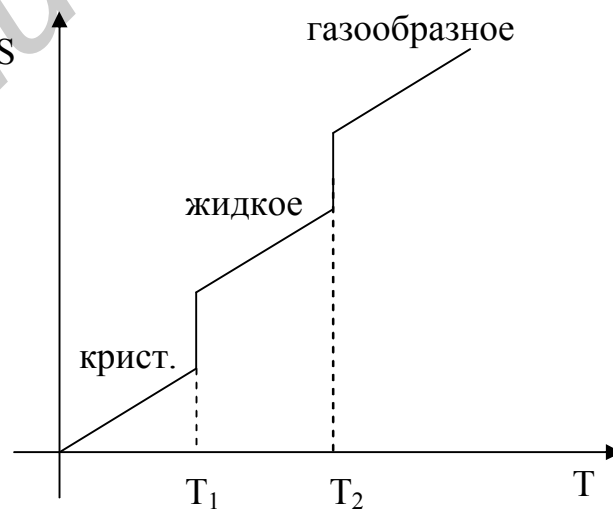


Рис. 3.1. Зависимость энтропии от температуры

Из изложенного ясно, что энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое, из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц и прежде всего, числа частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате протекания которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, кристаллизация, сжатие и т.д.) сопровождаются уменьшением энтропии.

В химических реакциях с газообразными веществами изменение энтропии можно оценить по изменению объема: при увеличении объема увеличивается энтропия и наоборот.

Изменение энтропии физико-химических процессов при стандартных условиях можно рассчитать, исходя из следствия из закона Гесса:

$$\Delta S_{XP}^0 = \sum n' \cdot S_{\text{кон}}^0 - \sum n'' \cdot S_{\text{исх}}^0, \quad (3.35)$$

где  $S_{\text{кон}}^0, S_{\text{исх}}^0$  – абсолютные энтропии продуктов реакции и исходных веществ;

$n', n''$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

При расчете энтропии в различных термодинамических процессах используют основное уравнение второго закона термодинамики (3.32), которое в дифференциальном виде имеет вид:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.36)$$

Интегрируя его от состояния 1 до состояния 2 при различных условиях получим необходимые выражения.

В **изобарическом** процессе ( $P = \text{const}$ )

$$\delta Q_p = dH = C_p dT, \quad (3.37)$$

тогда 
$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad (3.38)$$

Интегрируя это выражение в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  и принимая изобарную теплоемкость постоянной величиной ( $C_p \neq f(T)$ ), получим

$$S_{T_2} - S_{T_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.39)$$

Выражение (3.39) позволяет рассчитать изменение энтропии отдельных веществ при повышении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ .

Для физико-химических процессов (химических реакций) изменение энтропии при повышении температуры определяется из соотношения

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.40)$$

Принимая  $T_1 = 298 \text{ K}$ , получим

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298} \quad (3.41)$$

Изменение теплоемкости  $\Delta C_p$  рассчитывается исходя из соотношения (3.22).

Аналогично, получим выражение для расчета изменения энтропии в **изохорных** ( $V = \text{const}$ )

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta C_V \ln \frac{T}{298} \quad (3.42)$$

и **изотермических** ( $T = \text{const}$ ) процессах

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.43)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы системы, соответствующие состояниям 1 и 2.

### 3.7 Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца

Направление, в котором самопроизвольно протекает физико-химический процесс, определяется совместным действием двух противоположных факторов:

- стремлением системы к переходу в состояние, характеризующееся минимальной внутренней энергией или энтальпией;
- стремлением системы к увеличению беспорядка.

Функцией системы, учитывающей действие двух названных факторов является **изобарно-изотермический потенциал** (свободная энергия Гиббса) и **изохорно-изотермический потенциал** (свободная энергия Гельмгольца).

**Свободная энергия Гиббса** характеризует процессы, протекающие при  $P, T = \text{const}$ .

Запишем выражение, объединяющие первый и второй законы термодинамики:

$$TdS = dU + PdV + \delta A'_{\text{max}} \quad (3.44)$$

или

$$\delta A'_{\text{max}} = TdS - (dU + PdV)$$

Так как  $dU + PdV = dH$  (3.9), тогда выражение (3.44) примет вид:

$$\delta A'_{\text{max}} = TdS - dH \quad (3.45)$$

Интегрируя выражение (3.45) при  $P, T = \text{const}$  получим:

$$A'_{\text{max}} = (H_1 - T \cdot S_1) - (H_2 - T \cdot S_2) \quad (3.46)$$

Величину  $(H - T \cdot S)$  обозначают через  $G$  и называют **свободной энергией Гиббса**

$$H - T \cdot S' = G \quad (3.47)$$

Она имеет ту же размерность, что и энтальпия ( $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ), является функцией состояния и экстенсивной величиной.

Тогда выражение (3.46) можно записать в виде:

$$A'_{\text{max}} = G_1 - G_2 = -\Delta G \quad (3.48)$$

**Выражение (3.48) раскрывает смысл изобарно-изотермического потенциала: в обратимом процессе при  $P, T = \text{const}$ : максимально полезная работа равна убыли свободной энергии Гиббса.** Другими словами, в

системе находящейся при  $P, T = \text{const}$ , изобарно–изотермический потенциал есть мера энергии, способной полностью переходить в полезную работу.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (3.49)$$

где  $\Delta H$  – энтальпия или в соответствии с (3.9) полная энергия расширенной системы;  $T \cdot \Delta S$  – связанная энергия, которая не переходит в работу, а переходит только в теплоту, которая бесполезно рассеивается в окружающую среду.

**Свободная энергия Гельмгольца** характеризует процессы, протекающие при  $V, T = \text{const}$ .

Тогда выражение (3.44) примет вид:

$$\delta A'_{\text{max}} = TdS - dU, \quad (3.50)$$

а после интегрирования

$$\delta A'_{\text{max}} = (U_1 - TdS_1) - (U_2 - T \cdot dS_2) \quad (3.51)$$

Величину  $(U - T \cdot S)$  – обозначают через  $F$  и называют **свободной энергией Гельмгольца**

$$U - TS = F \quad (3.52)$$

Она выражается в  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$  или  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , является функцией состояния, величина экстенсивная. Тогда выражение (3.51) запишем в виде:

$$A'_{\text{max}} = F_1 - F_2 = -\Delta F \quad (3.53)$$

т.е. в обратимом процессе, протекающем при  $V, T = \text{const}$ , максимально полезная работа равна убыли свободной энергии Гельмгольца или свободная энергия Гельмгольца – это часть энергии, способной полностью перейти в полезную работу.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (3.54)$$

Таким образом свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца являются **критериями самопроизвольно протекающих процессов. При  $P, T = \text{const}$  процессы самопроизвольно протекают в том направлении, в котором  $\Delta G < 0$ , а при  $V, T = \text{const}$  – в направлении, в котором  $\Delta F < 0$ .**

Неравенство  $\Delta G (\Delta F) > 0$  означает, что реакция может идти самопроизвольно только в обратном направлении.

При стандартных условиях свободная энергия Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ) и свободная энергия Гельмгольца ( $\Delta F_{298}^0$ ) физико–химических процессов определяются из соотношений:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 \quad (3.55)$$

$$\Delta F_{298}^0 = \Delta U_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 \quad (3.56)$$

Однако стандартные величины  $\Delta G_{298}^0, \Delta F_{298}^0$  химической реакции не могут быть критериями направления самопроизвольного протекания химического взаимодействия в условиях, отличающихся от стандартных. Тогда при расчетах необходимо учитывать влияние температур на изменение энтальпии и энтропии.

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (3.57)$$



$$\Delta F_T = \Delta U_T - T \cdot \Delta S_T \quad (3.58)$$

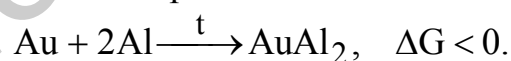
где  $\Delta H_T$ ,  $\Delta S_T$ ,  $\Delta U_T$  определяются из соотношений (3.21), (3.41), (3.11).

Из уравнения (3.49) следует, что если  $\Delta H < 0$  (экзотермическая реакция), а  $\Delta S > 0$ , то при всех температурах  $\Delta G < 0$ , это значит, что реакция может протекать самопроизвольно при любых температурах. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то реакция возможна ( $\Delta G < 0$ ) при условии, что  $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ , т.е. при достаточно низких температурах. Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то реакция возможна ( $\Delta G < 0$ ) при условии, что энтропийный фактор  $|T \cdot \Delta S|$  больше  $|\Delta H|$ , т.е. при достаточно высоких температурах. Самопроизвольное протекание реакции невозможно ( $\Delta G > 0$ ) если эндотермическая реакция ( $\Delta H > 0$ ) протекает с уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ).

Следует отметить, что в изолированных системах ( $\Delta H (\Delta U) = 0$ ) критерием направленности процессов служит энтропия. Это означает, что в таких системах без затраты энергии возможны только процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ).

Таким образом пользуясь численным значением  $\Delta G$ , можно установить возможность (вероятность) протекания процессов при данных условиях, что позволяет решать многие практические задачи, в частности, совместимость различных материалов.

В электронной промышленности широко используются различные металлы и сплавы. При определенных условиях (повышенная температура, влага, кислород) могут протекать процессы окисления, разложения, химического взаимодействия. Например, в местах соединения золотых выводов с алюминиевыми контактными площадками в интегральных микросхемах при повышенной температуре происходит химическое взаимодействие и в результате в месте контакта образуется ряд хрупких соединений золота с алюминием ("пурпурная чума"), что приводит к увеличению контактного сопротивления, проявляющееся в снижении быстродействия логических схем.



Определив заранее величину  $\Delta G$ , можно предусмотреть такие нежелательные явления и наметить пути их устранения.

Несовместимыми оказываются резистивные пленки на основе диоксида олова  $\text{SnO}_2$  с нанесенными на них пленками алюминия для осуществления электрического контакта. При нагревании такой системы обнаруживаются ее термодинамическая неустойчивость ( $\Delta G < 0$ ):  $\text{SnO}_2$  начинает восстанавливаться алюминием, образуется изолирующий слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который прерывает проводящую пленку. Для устранения такого нежелательного явления используют промежуточный слой никеля, который не взаимодействует при нагревании со  $\text{SnO}_2$  ( $\Delta G > 0$ ) и с алюминием, обеспечивая тем самым надежный контакт.

### 3.8 Третий закон термодинамики. Абсолютное значение энтропии

Анализируя поведение различных термодинамических систем при низких температурах вблизи абсолютного нуля в 1906 г. В. Нернст пришел к выводу, что изменение энтропии многих химических реакций пренебрежимо мало. При  $T = 0$  К из выражений (3.55) и (3.56) следует, что  $\Delta G = \Delta H$  и  $\Delta F = \Delta U$ . Опыт показывает, что не только при абсолютном нуле, но и вообще при очень низких температурах свойства твердых тел мало зависят от температуры. В. Нернст высказал утверждение, что в **конденсированных системах вблизи абсолютного нуля кривые  $\Delta G$  ( $\Delta F$ ) и  $\Delta H$  ( $\Delta U$ ) – кривые имеют общую касательную, параллельную оси температур** (тепловая теорема Нернста).

М. Планк (1912 г.) постулировал, что **энтропия при достижении абсолютного нуля обращается в нуль независимо от физико-химической природы, свойств и агрегатного состояния простого вещества, т.е.**

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (3.59)$$

Согласно уравнению Больцмана  $S = k \ln W$  (3.33) энтропия равна 0, если термодинамическая вероятность состояния  $W$  равна 1. Значению  $W = 1$  отвечает единственно возможное макросостояние – идеально правильно построенный кристалл.

Отсюда следует, что **теплоемкость, а следовательно и энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле также равны 0.**

Важнейшим следствием третьего начала термодинамики является недостижимость абсолютного нуля. Заключение о **недостижимости абсолютного нуля** привело В. Нернста к окончательной формулировке третьего начала термодинамики: **никаким конечным процессом нельзя охладить тело до абсолютного нуля.**

Третий закон термодинамики позволяет вычислить абсолютные значения энтропии различных веществ при любых температурах, если известны теплоемкости этих веществ при всех температурах, а также тепловые эффекты и температуры всех полиморфных и агрегатных превращений, происходящих внутри этого интервала температур.

При отсутствии полиморфных и агрегатных превращений энтропия вещества определяется соотношением:

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (3.60)$$

С учетом полиморфных и агрегатных превращений энтропия определяется из выражения:

$$S = \int_0^{T_{\text{ПЕР}}} \frac{C_p^\alpha dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{ПЕР}}}{T_{\text{ПЕР}}} + \int_{T_{\text{ПЕР}}}^T \frac{C_p^\beta dT}{T} \quad (3.61)$$

## ТЕМА 4. КИНЕТИКА ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 4.1 Скорость физико–химических процессов

Раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания физико-химических процессов, называется *химической кинетикой*. Изучение кинетики превращений дает возможность выяснить реальный механизм протекания процесса, позволяет управлять им, осуществлять математическое моделирование, решать задачи по его оптимизации и автоматизации.

В химической кинетике различают *гомогенные и гетерогенные процессы*. *Гомогенные процессы* протекают во всем объеме, и реагирующие вещества находятся в одной фазе. В этом случае молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях. *Гетерогенные процессы* протекают на границе раздела фаз. Они широко применяются в приборостроении: окисление и травление металлов и полупроводников, получение защитных покрытий и т. д.

В основе физико-химических процессов лежит химическое превращение одних веществ в другие, т.е. химическая реакция. Следовательно, такие физико-химические взаимодействия можно характеризовать скоростью.

*Скоростью* физико-химического процесса называется изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства. Реакционным пространством в гомогенной системе служит объем сосуда, в котором происходит взаимодействие, в гетерогенной – поверхность раздела фаз.

Выражение для средней скорости гомогенного процесса имеет вид

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} \quad (4.1)$$

где  $\Delta n = n_2 - n_1$ ,  $\Delta t = \tau_2 - \tau_1$ ;

$n_1$  и  $n_2$  – количество молей изменяющегося в реакции вещества в моменты времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$ ;

$V$  – объем реакционного пространства, л.

Скорость физико–химического процесса всегда величина положительная, поэтому перед дробью ставят знак “±”. Измеряется скорость: моль/л·с.

Количество вещества (моль), отнесенное к занимаемому им объему ( $n/V$ ), есть мольная концентрация ( $c$ ). Поэтому *скорость гомогенной реакции* можно определить как изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Если в моменты времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$  концентрация реагирующего вещества была соответственно  $c_1$  и  $c_2$ , то отношение

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (4.2)$$

выражает среднюю скорость гомогенного процесса.

Реакции в гетерогенных системах, как правило, отличаются сложностью и протекают по стадиям:

- 1) процесс переноса исходных веществ к поверхности раздела фаз;
- 2) адсорбция исходных веществ на границе раздела фаз;
- 3) непосредственно сама химическая реакция;
- 4) десорбция продуктов реакции;
- 5) отвод продуктов реакции от поверхности раздела фаз.

Ввиду того, что эти стадии протекают последовательно, скорость процесса определяется самой медленной стадией (лимитирующей). Выражение для средней скорости гетерогенного процесса имеет вид:

$$V_{\text{ГЕТЕР}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t} \quad (4.3)$$

где  $S$  – площадь межфазной поверхности.

Измеряется скорость гетерогенной реакции моль/м<sup>2</sup>·с.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления (для реакций с участием газов), присутствия в системе катализаторов, от поверхности взаимодействия реагирующих веществ (в случае гетерогенной реакции) и т.д.

#### 4.2 Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Необходимым условием осуществления химического взаимодействия является столкновение реагирующих частиц. Столкновение их в некотором реакционном пространстве при заданной температуре происходит тем чаще, чем больше этих частиц. Поэтому скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. И эта зависимость выражается основным законом химической кинетики – **законом действующих масс**: *скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Для реакции  $aA + bB = cC + dD$

$$V_{\text{ГОМ}} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (4.4)$$

где  $V_{\text{ГОМ}}$  – скорость реакции;  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции;  $C_A$  и  $C_B$  – концентрации реагирующих веществ, моль/л;  $a$ ,  $b$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

**Физический смысл константы скорости ( $k$ ): она показывает, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях взаимодействующих веществ, равных 1 моль/л.**

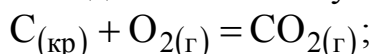
$$k = V \quad \text{при } C_A = C_B = 1 \text{ моль/л.} \quad (4.5)$$

Если реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, то вместо концентраций в законе действия масс можно использовать их парциальные давления.

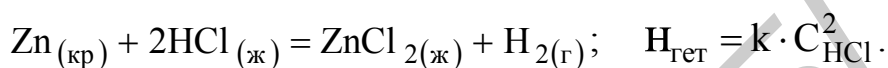
$$V_{\text{гом}} = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b \quad (4.6)$$

Константа скорости  $k$  зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и парциальных давлений, если вещества находятся в газообразной фазе.

В случае гетерогенных процессов в закон действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или растворе. Концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно постоянны и входят в константу скорости.



$$N_{\text{гет}} = k \cdot C_{O_2} \quad \text{или} \quad N_{\text{гет}} = k \cdot p_{O_2};$$



Так как гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз, то чем больше поверхность взаимодействия, тем больше вероятность столкновения взаимодействующих частиц, находящихся в разных фазах, и, следовательно, больше скорость гетерогенной реакции.

Закон действия масс справедлив только для наиболее простых реакций, протекающих в газах или разбавленных растворах. Для сложных гомогенных реакций, представляющих совокупность параллельно или последовательно протекающих процессов, закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом. В гетерогенных процессах закон действия масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является непосредственно химическая реакция.

### 4.3 Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости физико-химического процесса от температуры приближенно выражается **правилом Вант-Гоффа**: *при увеличении температуры на каждые  $10^{\circ}C$  скорость химической реакции возрастает примерно в 2-4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением:*

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4.7)$$

где  $N_{t_1}$  и  $N_{t_2}$  – скорости реакции соответственно при  $t_1$  и  $t_2$  температурах;  $\Gamma$  – **температурный коэффициент скорости** (значения изменяются от 2 до 4), показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры на  $10^{\circ}C$ . Численное значение  $\Gamma$  зависит от природы реагирующих веществ и для данной реакции есть величина постоянная.

Учитывая, что при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л скорость реакции численно равна константе скорости  $K$  выражение (4.7) можно представить в виде

$$K_{t_2} = K_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4.8)$$

где  $K_{t_2}$ ,  $K_{t_1}$  – константы скоростей реакций при температурах  $t_1$  и  $t_2$ .

Из уравнений (4.7), (4.8) следует, что температурный коэффициент скорости реакции при разнице  $t_2 - t_1 = 10^\circ\text{C}$  равен

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \gamma \quad (4.9)$$

Увеличение скорости химической реакции с повышением температуры связано с возрастанием числа молекул, обладающих избыточной энергией. Для того, чтобы произошла реакция, т.е. чтобы образовались новые молекулы необходимо вначале разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На это необходимо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся частицы будут обладать такой энергией, что столкновение их может привести к перестройке атомов и к образованию молекул нового вещества.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы столкновение было эффективным, называется **энергией активации** ( $E_a$ ), а частицы, обладающей такой энергией, называются **активными**. С повышением температуры возрастает доля активных частиц.

На рис. 4.1 представлено графически изменение энергий реагирующих веществ в ходе реакции.

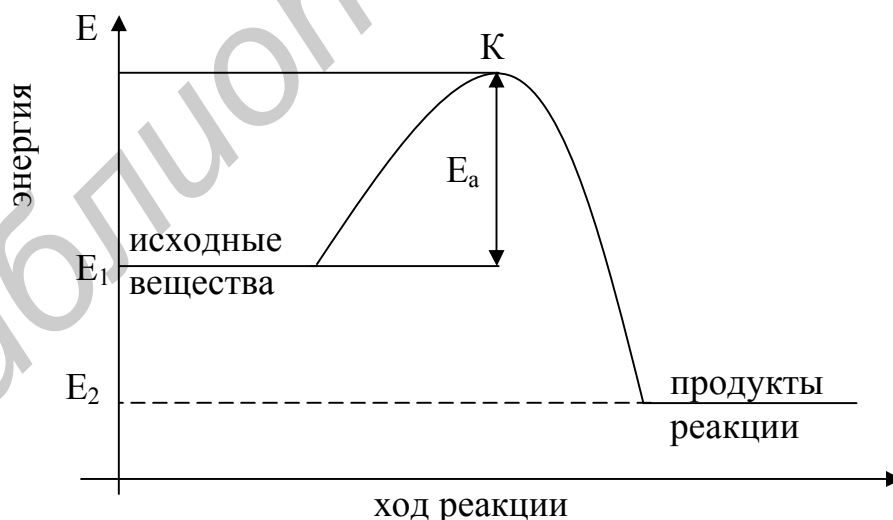


Рис. 4.1. Энергетическая диаграмма для экзотермической реакции

Энергия  $E_1$  характеризует исходные вещества,  $E_2$  – продукты реакции. В ходе реакции энергия возрастает до значений  $E$  (точка  $K$ ), а затем уменьшается до значения  $E_2$ . Разница энергий  $E - E_1$  – **энергетический барьер**, который должны преодолеть частицы, чтобы соударения были эффективными

или по другому **энергия активации** ( $E_a$ ). Для прямой реакции она равна разности  $E - E_1$ , для обратной  $E - E_2$ .

На представленной схеме средняя энергия ( $E_2$ ) продуктов реакции меньше энергии ( $E_1$ ) исходных веществ, следовательно реакция протекает с выделением теплоты (экзотермическая реакция,  $\Delta H < 0$ ). Средняя энергия продуктов реакции  $E_2$  может быть больше средней энергии  $E_1$  исходных веществ, тогда реакция протекает с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ , эндотермическая реакция).

Функциональную зависимость скорости реакции от температуры выражает **уравнение Аррениуса**:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (4.10)$$

где  $k$  – константа скорости;

$E_a$  – энергия активации, кДж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

$T$  – абсолютная температура, К;

$e$  – основание натурального логарифма;

$A$  – предэкспоненциальный множитель (постоянная величина для данной реакции).

$$A = Z \cdot P, \quad (4.11)$$

где  $Z$  – число соударений;

$P$  – стерический множитель, учитывающий ориентацию частиц в реакционном пространстве. Численное значение  $P$  находится в пределах  $10^{-9} - 1$ .

Зная  $k_{T_1}$  и  $k_{T_2}$ , можно вычислить  $E_a$  из соотношения

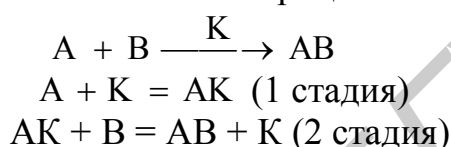
$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}. \quad (4.12)$$

Таким образом энергия активации ( $E_a$ ) является одним из основных параметров, характеризующих зависимость скорости реакции от температуры. Численное значение  $E_a$  зависит от природы реагирующих веществ и от катализатора. Она необходима для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ. **Чем больше значение  $E_a$ , тем меньше скорость химической реакции.**

#### 4.4 Зависимость скорости реакции от катализатора

Одним из наиболее распространенных в практике способов изменения скорости процессов является *катализ*. Каталитическими называются реакции, протекающие с участием катализаторов – веществ, которые участвуя в реакции, сами к концу ее остаются химически неизменными. Это специфические вещества, которые могут как ускорять реакцию (тогда они являются катализаторами), так и замедлять ее (в этом случае они называются ингибиторами).

Основным положением теории каталитических реакций является представление об образовании промежуточных соединений катализатора с реагирующими веществами с последующим распадом этих соединений и регенерацией катализатора. Схематически этот процесс можно представить.



Химическое взаимодействие катализатора с исходными веществами сопровождается изменением энергии активации  $E_a$ . В присутствии активатора скорость реакции увеличивается, т.к.  $E_a$  уменьшается, в присутствии ингибитора (замедлителя) скорость реакции уменьшается, т.к.  $E_a$  увеличивается. Влияние катализатора на скорость реакции представлено на рис. 4.2.

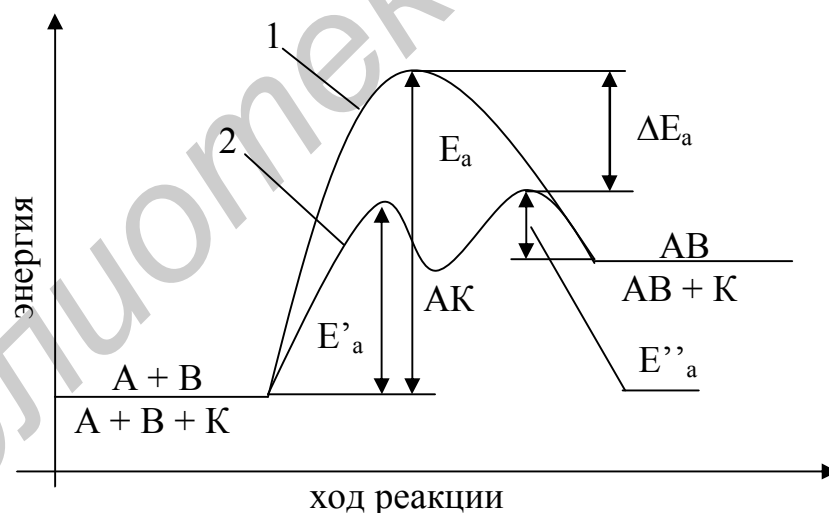


Рис. 4.2. Энергетическая диаграмма влияния катализатора на скорость реакции

- 1 – изменение энергии реакции без катализатора
- 2 – изменение энергии реакции в присутствии катализатора

#### 4.5 Равновесие в физико-химических процессах. Принцип Ле Шателье

По принципу обратимости все физико-химические процессы можно разделить на обратимые, идущие одновременно в двух противоположных направлениях, и необратимые, идущие до конца в данном направлении.



Состояние процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется *химическим равновесием*

$$(N_{\text{пр}} = N_{\text{обр}}) \quad (4.13)$$

Из термодинамики известно, что любая реакция протекает самопроизвольно в направлении снижения свободной энергии Гиббса (Гельмгольца). Пределом этого снижения является минимальное значение  $G(F)$ , отвечающее состоянию равновесия системы. Состояние равновесия наиболее устойчиво, и всякое отклонение от него требует затраты энергии (не может быть самопроизвольным). На рис. 4.3 представлена зависимость энергии Гиббса системы  $A \rightleftharpoons B$  от состава реакционной смеси.

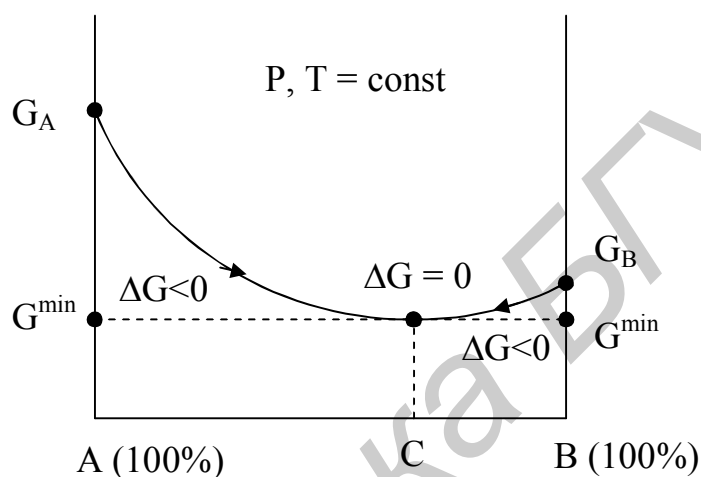


Рис. 4.3. Изменение энергии Гиббса в системе  $A \rightleftharpoons B$

Процесс  $A \rightarrow B$  протекает самопроизвольно до тех пор, пока свободная энергия системы уменьшится до минимального значения  $G^{\text{min}}$ . Процесс  $B \rightarrow A$  самопроизвольно протекает до тех пор пока свободная энергия Гиббса уменьшится до  $G^{\text{min}}$ . Точка C на оси абсцисс, отвечающая минимальному значению свободной энергии Гиббса.  $G^{\text{min}}$ , определяет равновесный состав смеси при заданных условиях. Состояние равновесия характеризуется равенством.

$$\Delta G = 0 \quad \text{и} \quad \Delta F = 0 \quad (4.14)$$

Если выражение (4.13) является кинетическим условием равновесия, то выражение (4.14) – термодинамическим условием равновесия.

Численно химическое равновесие характеризуется величиной константы равновесия. В общем случае для обратимой реакции  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  имеем:

$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b; \quad N_{\text{обр}} = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d; \quad N_{\text{пр}} = N_{\text{обр}};$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (4.15)$$

где  $K_C$  – константа равновесия;

$C_C, C_D, C_A, C_B$  – равновесные концентрации веществ, моль/л.

Для газообразных систем можно использовать равновесные парциальные давления газов. Тогда

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (4.16)$$

С учетом того, что в газовых системах  $P = CRT$ ,

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (4.17)$$

где  $\Delta n = \sum n_{\text{ПРОД}} - \sum n_{\text{ИСХ}}$  – изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции.

В конденсированных системах (отсутствие газовой фазы)  $K_p = K_C$  ( $\Delta n = 0$ ).

В гетерогенных системах в выражения константы равновесия (4.15, 4.16) входят только концентрации жидких и газообразных веществ или парциальные давления (для газов). Например, для равновесной системы



$$K_C = C_{\text{CO}_2} \quad \text{или} \quad K_p = p_{\text{CO}_2}.$$

**Физический смысл  $K_C$  ( $K_p$ ): константа равновесия определяет предел (глубину) протекания процесса в выбранном направлении, показывая, какие вещества (исходные или продукты реакции) преобладают в равновесной системе.** Если  $K > 1$ , равновесие смещено вправо, т. е. в равновесной системе преобладают продукты реакции, и наоборот, при  $K < 1$  – равновесие смещено влево, преобладают исходные вещества.

Численное значение  $K_C$  ( $K_p$ ) зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от концентраций (парциальных давлений) и присутствия катализатора.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнениями изобары (для  $P, T = \text{const}$ ) и изохоры ( $V, T = \text{const}$ ).

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} - \text{уравнение изобары} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} = \frac{\Delta U}{R \cdot T^2} - \text{уравнение изохоры} \quad (4.19)$$

С повышением температуры константа равновесия увеличивается в эндотермических реакциях и уменьшается в экзотермических реакциях.

Зная константу равновесия при температурах  $T_1$  и  $T_2$  можно рассчитать величину теплового эффекта, при  $P = \text{const}$ .

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.20)$$

Константа равновесия  $K_p$  ( $K_c$ ) связана со свободной энергией Гиббса (Гельмгольца) соотношениями:

$$\Delta G = -R \cdot T \ln K_p \quad (P, T = \text{const}) \quad (4.21)$$

$$\Delta F = -R \cdot T \ln K_c \quad (V, T = \text{const}) \quad (4.22)$$

Выражения (4.21), (4.22) являются **уравнениями изотермы химической реакции** (или уравнениями Вант-Гоффа). Главное значение изотермы реакции заключается в том, что она позволяет рассчитать  $\Delta G$  и  $\Delta F$  обратимой реакции и определить в каком направлении и до какого предела протекает реакция при данных условиях. **Если  $\Delta G < 0$  и  $K_p > 1$  то реакция протекает в прямом направлении и в системе преобладают продукты реакции; если  $\Delta G > 0$  и  $K_p < 1$  – реакция протекает в обратном направлении и в системе преобладают исходные вещества; при  $\Delta G = 0$ ,  $K_p = 1$  исходные вещества при данной температуре находятся в равновесии с продуктами реакции.**

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях: **концентрации, температуре, давлении**. При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.

Направление смещения химического равновесия при изменении условий определяется **принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.**

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов реакции и наоборот.

При повышении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением давления, т. е. в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ. Если реакция идет без изменения объема, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса ( $\Delta H > 0$ ), а понижение – в сторону экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ). Так, в экзотермической реакции  $2H_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2H_2O$ ,  $\Delta H < 0$  повышение температуры способствует обратному процессу разложения  $H_2O$ , идущему с поглощением теплоты, т. е. равновесие сместится в сторону исходных веществ. В эндотермической реакции  $2N_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2NO$ ,  $\Delta H > 0$  повышение температуры способствует процессу образования  $NO$ , т. е. равновесие сместится в сторону продуктов реакции.

## ТЕМА 5. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 5.1 Общая характеристика растворов электролитов. Способы выражения концентрации

**Электролитами** называются вещества, которые в растворе (или в расплаве) полностью или частично состоят из ионов и способны проводить электрический ток. Электропроводность электролитов обусловлена направленным движением ионов в электрическом поле, поэтому их называют ионными проводниками или проводниками второго рода. К ним относятся расплавы многих солей, оксидов и гидроксидов, гидридов s-металлов, а также водные растворы кислот, гидроксидов и солей. Далее будут рассмотрены только водные растворы электролитов.

Важной характеристикой растворов электролитов является их концентрация – содержание растворенных веществ в определенном объеме раствора или растворителя. Известны различные способы выражения концентраций растворов, но наиболее часто используют следующие:

а) **массовая доля** ( $\omega$ ) – отношение массы растворенного вещества ( $m'$ , г) к массе раствора ( $m$ , г):

$$\omega = \frac{m'}{m}, \quad m = m' + m'', \quad (5.1)$$

где  $m''$  – масса растворителя, г.

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах (процентная концентрация), – масса растворенного вещества в 100 г раствора.

Например: 15%-й раствор NaCl состоит из 15 г кристаллической соли NaCl и 85 г воды в 100 г раствора;

б) **молярная концентрация, или молярность** ( $C_M$  или  $M$ ), – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m'}{M \cdot V} = \frac{n}{V}, \quad \text{моль/л}, \quad (5.2)$$

где  $n = \frac{m'}{M}$  – количество вещества, моль;

$M$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$V$  – объем раствора, л.

Например: 2 М раствор  $H_2SO_4$  содержит в 1 л раствора 2 моля  $H_2SO_4$ , или  $2 \cdot 98 = 196$  г ( $M_{H_2SO_4} = 98$  г/моль);

в) **эквивалентная концентрация, или нормальность** ( $C_N$  или  $n$ ), – число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{m'}{\Xi \cdot V} = \frac{n_{\Xi}}{V}, \quad \text{моль - экв/л}, \quad (5.3)$$

где  $\Xi$  – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;

$n_{\Xi}$  – число молей эквивалентов.

Пример: 2 н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержит в 1 л раствора 2 Э  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , или  $2 \cdot \frac{98}{2} = 98$  г ( $\frac{98}{2}$  – эквивалентная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

По количеству растворенного вещества растворы условно делят на разбавленные и концентрированные.

## 5.2 Электролитическая диссоциация

При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты подвергаются электролитической диссоциации, т.е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы – катионы и анионы. Необходимым условием электролитической диссоциации является наличие в растворяемом веществе ионных и полярных связей, а также полярность самого растворителя, численно характеризуемая величиной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ).

Диэлектрическая проницаемость воды равна 81, что обуславливает ее высокую ионизирующую способность.

В зависимости от структуры растворяемого вещества в безводном состоянии различают два механизма распада электролита на ионы:

а) диссоциация солей, т.е. кристаллов с ионной структурой ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и т.д.). В этом случае имеет место взаимодействие между ионами, расположенными на поверхности кристаллов, и полярными молекулами воды (ион-дипольное взаимодействие);

Например, когда кристалл соли хлорида натрия  $\text{NaCl}$  попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды: к ионам натрия молекулы воды притягиваются отрицательными концами, к ионам хлора – положительными (рис. 5.1). В тоже время вода с такой же силой притягивает к себе ионы и испытывает толчки со стороны других молекул находящихся в растворе. В результате ионы отделяются от кристалла и переходят в раствор.

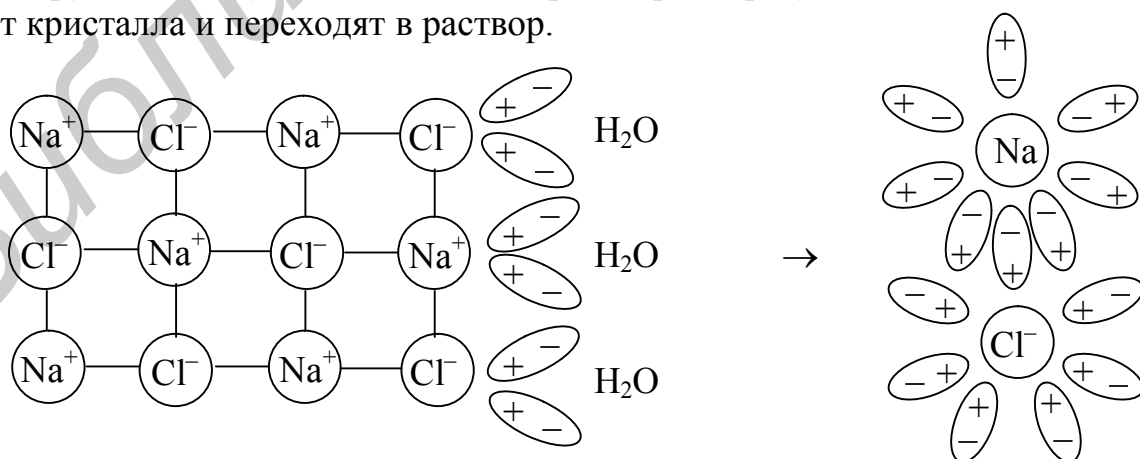


Рис. 5.1. Схема диссоциации хлорида натрия

б) диссоциация полярных молекул ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и т.д.). Под действием молекул воды происходит расхождение полюсов в полярной молекуле (поля-

ризация), что приводит к распаду ее на ионы (диполь–дипольное взаимодействие).

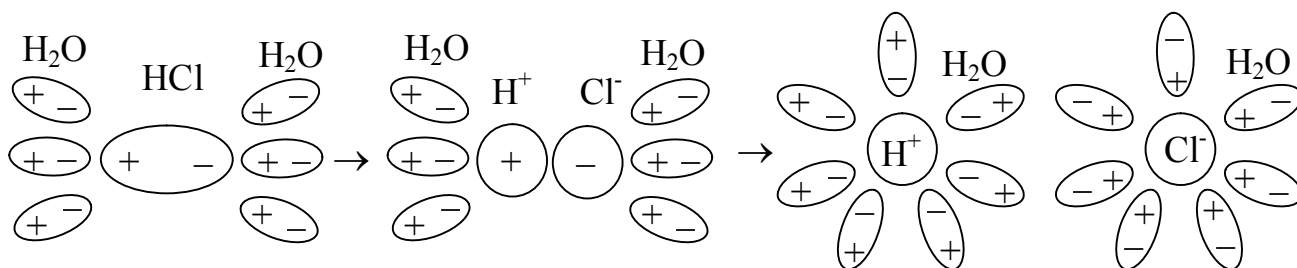


Рис. 5.2. Схема диссоциации полярных молекул в растворе

Следует отметить, что перешедшие в раствор ионы находятся не в свободном состоянии, а остаются связанными с молекулами воды, т.е. находятся в гидратированном состоянии. В уравнениях диссоциации обычно воду опускают и пишут только ионы. Отсюда в общем виде процесс электролитической диссоциации можно выразить уравнением



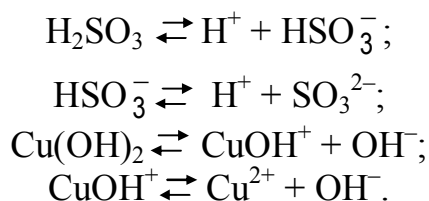
Для количественной оценки процесса электролитической диссоциации введено понятие **степени диссоциации** ( $\alpha$ ). Отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $N$ ), к общему числу молекул ( $N_0$ ) называется степенью диссоциации ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{N}{N_0}. \quad (5.5)$$

Численное значение ( $\alpha$ ) зависит от природы растворенного вещества, температуры, концентрации раствора и принимает значение, меньше или равное единице ( $\alpha \leq 1$ ).

С точки зрения электролитической диссоциации **кислотой** называется вещество, отщепляющее в водном растворе ионы  $H^+$ , а **основанием** – отщепляющее ионы  $OH^-$ . Отрицательный ион, образующийся после отщепления иона  $H^+$  от молекулы кислоты, называется **кислотным остатком**, а положительный ион, образующийся после отщепления от молекулы основания  $OH^-$ , называется **основным остатком**.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато (с отрывом на каждой ступени по одному иону  $H^+$  или  $OH^-$ ). Например:



**Соли** – вещества, образуемые соединением основных и кислотных остатков.

### 5.3 Сильные и слабые электролиты

В зависимости от численного значения  $\alpha$  все электролиты условно делят на сильные ( $\alpha \rightarrow 1$ ) и слабые ( $\alpha \ll 1$ ). К **сильным электролитам** относятся хорошо растворимые соли, основания щелочных или щелочноземельных металлов ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$  и др.), большинство минеральных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$  и др.). К **слабым электролитам** относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и др.), многие основания металлов ( $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$  и др.), труднорастворимые соли ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ), гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Согласно теории электролитической диссоциации сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы и процесс диссоциации протекает необратимо, например,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ . Вследствие высокой концентрации заряженных частиц в растворе в значительной степени проявляются силы межионного взаимодействия, количественной характеристикой которых является **коэффициент активности (f)**. Поэтому **фактическая (активная) концентрация** ионов уменьшается. Аналитически молярная концентрация катионов и анионов ( $C_{\pm}$ ) связана с активной концентрацией ( $a_{\pm}$ ) соотношением

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot C_{\pm} \quad (5.6)$$

Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле

$$\lg f_{\pm} = -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}, \quad (5.7)$$

где  $Z$  – заряд ионов;  $I$  – ионная сила раствора электролита, вычисляемая по формуле

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2. \quad (5.8)$$

Здесь  $C_i$  – концентрация ионов, моль/л;  $Z_i$  – заряд ионов.

Примечание. *Определяемая на опыте величина “ $\alpha$ ” для сильных электролитов является лишь “кажущейся”, так как истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100% ( $\alpha = 1$ ). Поэтому если в условии задачи не указана степень диссоциации сильного электролита, ее следует принять равной 1.*

В концентрированных растворах сильных электролитов  $f \ll 1$ , а в разбавленных  $f \rightarrow 1$ , для них выражение (2.8) можно записать в виде

$$a_{\pm} \approx C_{\pm}. \quad (5.9)$$

Так как разбавленные растворы имеют большее практическое применение, в дальнейшем вместо понятия “активность” будем использовать понятие “концентрация”.

Концентрацию ионов в **сильном** электролите можно рассчитать, пользуясь соотношением

$$C_{\pm} = n \cdot \alpha \cdot C_M, \quad (5.10)$$

где  $n$  – число ионов данного вида, на которые распадается одна молекула.

В растворах **слабых** электролитов одновременно имеются молекулы и ионы растворенного вещества, процесс диссоциации протекает обратимо и его можно записать в виде



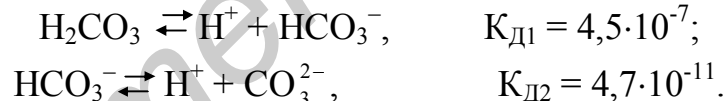
Применив к уравнению закон действующих масс, запишем выражение для константы равновесия ( $K_C$ ) или, в данном случае, константы диссоциации ( $K_D$ ):

$$K_C = K_D = \frac{C_{A^+}^m \cdot C_{B^-}^n}{C_{A_m B_n}}, \quad (5.12)$$

где  $C_{A^+}, C_{B^-}$  – концентрации ионов в растворе электролита, моль/л;  $C_{A_m B_n}$  – концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации ( $K_D$ ) зависит от природы диссоциирующего вещества, растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше численное значение  $K_D$ , тем в большей степени диссоциирует электролит.

При ступенчатой диссоциации многоосновных кислот и многокислотных оснований  $K_D$  при переходе от первой к последующим ступеням резко уменьшается:



Численные значения  $K_D$  при 298 К некоторых слабых электролитов приведены в справочнике.

Взаимосвязь между  $K_D$  и  $\alpha$  устанавливается законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha}, \quad (5.13)$$

где  $C_M$  – молярная концентрация электролита, моль/л.

Для слабых электролитов ( $\alpha \ll 1$ ) это выражение упрощается:

$$K_D = \alpha^2 \cdot C_M, \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}. \quad (5.14)$$

Из соотношения (5.14) следует, что с уменьшением концентрации раствора (разбавлением)  $\alpha$  увеличивается.

Концентрацию катионов и анионов в **слабом** электролите можно рассчитать, пользуясь соотношением (5.10), подставив в него значение  $\alpha$  из (5.14):

$$C_{\pm} = \alpha \cdot C_M = \sqrt{K_D \cdot C_M}, \quad \text{моль/л.} \quad (5.15)$$

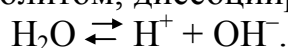


Для слабых электролитов, диссоциируемых ступенчато,  $n = 1$ .

При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов (т.е. ионов, одинаковых с одним из имеющихся в результате диссоциации электролита) равновесие нарушается и смещается в направлении образования недиссоциированных молекул, в результате степень диссоциации уменьшается. Например, если к раствору уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавить ее соль  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , то равновесие сместится в сторону увеличения количества недиссоциированных молекул уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

#### 5.4 Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь слабым электролитом, диссоциирует по уравнению



Согласно уравнению (5.12)

$$K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Численное значение  $K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}}$  при 298 К определено экспериментально по данным электропроводности воды и равно  $1,86 \cdot 10^{-16}$ . Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  практически равна ее мольной концентрации  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56$  моль/л ( $1000/18$ ) и является постоянной величиной. Произведение двух постоянных  $K_{\text{Д}}$  и  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  дает новую постоянную, называемую **константой воды** ( $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ) или ионным произведением воды ( $C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$ ):

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{Д}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}. \quad (5.16)$$

Для воды и водных растворов при данной температуре  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  является постоянной величиной и при 298 К равна  $10^{-14}$ . Тогда

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}. \quad (5.17)$$

В **нейтральных средах**  $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$  моль/л. В **кислых** –  $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$  моль/л, достигая максимального значения 1 моль/л. В **щелочных** –  $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$  при минимальном значении  $10^{-14}$  моль/л.

На практике характер водной среды растворов оценивают с помощью водородного показателя рН

**Водородный показатель (рН)** – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации ионов водорода ( $C_{\text{H}^+}$ , моль/л) в растворе, т. е.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (5.18)$$

**Гидроксильный показатель (рОН)** – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации гидроксид-ионов ( $C_{\text{ОН}^-}$ , моль/л) в растворе, т.е.

$$\text{рОН} = - \lg C_{\text{ОН}^-} . \quad (5.19)$$

Тогда при 298 К:

$$\text{рН} = \text{рОН} = 7 \text{ – нейтральная среда;} \quad (5.20)$$

$$\text{рН} < 7 \text{ до } 0 \text{ – кислая среда;} \quad (5.21)$$

$$\text{рН} > 7 \text{ до } 14 \text{ – щелочная среда.} \quad (5.22)$$

При этом  $\text{рН} + \text{рОН} = 14.$  (5.23)

Библиотека БГУИР

## ТЕМА 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую или электрической в химическую называются **электрохимическими процессами**. **Электрохимические системы**, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называются **гальваническими элементами**; системы, в которых электрическая энергия превращается в химическую, называются **электролизными**.

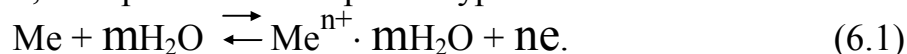
В основе электрохимических процессов лежат **гетерогенные окислительно-восстановительные реакции**, протекающие на границе раздела фаз: **электрод - раствор (расплав) электролита**.

**Скорость** электрохимических процессов зависит как от **природы электролита**, его концентрации, величины pH (для водных растворов электролитов), **внешних условий (Т, Р), наличия катализатора**, так и от **природы электродов**, которая численно характеризуется величиной **электродного потенциала**.

### 6.1 Электродные потенциалы

Электроды делятся на **инертные**, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, например, графитовые или платиновые, и **активные**, выполненные из любого металла, кроме благородного, способные сами окисляться. Наряду с металлическими к активным электродам относятся и **газовые**, в частности, **водородный и кислородный**.

Рассмотрим систему **активный металлический электрод – водный раствор**. Под действием полярных молекул воды ионы металла поверхностного слоя в гидратированном состоянии переходят в раствор. В результате на поверхности металла остается нескомпенсированный отрицательный заряд, в растворе создается избыточный положительный заряд с максимальной плотностью в слое, прилегающем к электроду. По мере перехода ионов металла в раствор увеличивается как отрицательный заряд электрода, так и положительный заряд раствора, при этом ввиду обратимости процесса ионы металла из раствора все чаще притягиваются на металлический электрод. Наконец, скорости прямого и обратного процессов сравняются, т.е. установится химическое равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от концентрации его ионов в растворе и численно характеризуется константой равновесия, которая для данной гетерогенной системы при  $P=\text{Const}$  равна

$$K_p = K_c = C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (6.2)$$

В случае **активных металлов (Zn, Fe, Cr и др.) равновесие (6.1) смещено вправо ( $K_p \gg 1$ )**. При погружении электрода из указанных металлов в водный раствор его соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность электрода зарядится от-

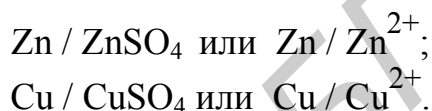
рицательно, а раствор электролита - положительно.

В случае **малоактивных металлов** (Cu, Ag, Hg и др.) **равновесие** (6.1) **смещается влево** ( $K_p \ll 1$ ). Если электрод из таких металлов погрузить в водный раствор его соли, то ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и поверхность электрода зарядится положительно, а раствор электролита - отрицательно.

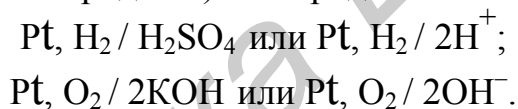
Таким образом, на границе электрод – раствор электролита возникает двойной электрический слой, т.е. разность потенциалов между электродом и раствором электролита.

**Потенциал**, возникающий на металлическом электроде, находящемся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется **равновесным электродным потенциалом** ( $\Phi^P, В$ ). Для активных металлов он отрицателен, для малоактивных положителен.

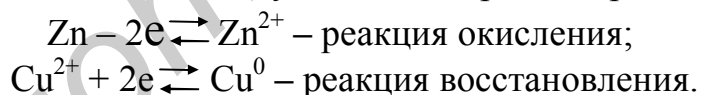
Схематически электроды записываются в молекулярной или ионной формах, например:



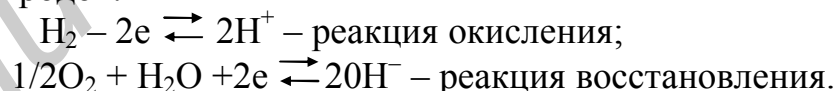
**Газовые** (водородный и кислородный) электроды записываются в виде



Вертикальная черта характеризует поверхность раздела между двумя фазами и показывает обратимость между восстановленными (Zn, Cu, H<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>) и окисленными (Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, 2H<sup>+</sup>, O<sub>2</sub>) формами электродов, что можно выразить уравнениями соответствующих электродных реакций:



Для газовых электродов:



**Электроды**, обратимые относительно собственных ионов в растворе электролита, называются **электродами 1-го рода**.

Численные значения равновесных электродных потенциалов ( $\Phi^P$ ) рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\Phi_{\text{эл-да}}^P = \Phi_{\text{эл-да}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{\text{ок}}^a}{C_{\text{вос}}^b}, \quad (6.3)$$

где  $\Phi_{\text{эл-да}}^0$  – стандартный электродный потенциал, В; **R** – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; **T** – температура, К; **F** – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл; **n** – число электронов–участников в данной электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона металла);  $C_{\text{ок}}^a$  и  $C_{\text{вос}}^b$  – концентрации окисленных и восстановленных форм электродов в степени стехиометрических коэффициентов, стоящих в

уравнениях соответствующих электродных реакций.

Переходя от натурального логарифма к десятичному (коэффициент перевода 2,3) и подставляя численные значения постоянных **R** и **F**, при  $T=298\text{ K}$  получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\text{O}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}; \quad (6.4)$$

$$C_{\text{Me}} = \text{const} = 1$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{O}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}; \quad (6.5)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{P}} = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{O}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^2}. \quad (6.6)$$

Принимая  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{O}_2}$  за нормальные и равные 1 атм (101 кПа), получим:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{O}} + 0,059 \lg C_{\text{H}^+}, \quad (6.7)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{P}} = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{O}} - 0,059 \lg C_{\text{OH}^-}. \quad (6.8)$$

Из уравнений (6.4), (6.7) и (6.8) следует, что при  $C_{\text{Me}^{n+}}$ ,  $C_{\text{H}^+}$ ,  $C_{\text{OH}^-}$ , равных 1 моль/л,  $\varphi^{\text{P}} = \varphi^{\text{O}}$ . Отсюда **стандартный потенциал электрода ( $\varphi^{\text{O}}$ )** – это потенциал, возникающий на электроде при стандартных условиях ( $T=298\text{ K}$ ;  $P=1\text{ атм}$ ;  $C_{\text{ионов}}=1\text{ моль/л}$ ). Для водородного электрода он принят за нуль, т.е.  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{O}} = 0$ . Для всех остальных электродов  $\varphi^{\text{O}}$  определены относительно стандартного водородного электрода и сведены в **электрохимические ряды активностей** (для металлических электродов – **ряд напряжений металлов**).

С учетом вышесказанного, используя табличное значение  $\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{O}} = 0,4$  В и принимая во внимание, что  $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$ ,  $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$  и  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , получим

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059 \text{ pH}; \quad (6.9)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059 \text{ pOH}. \quad (6.10)$$

Значения  $\varphi^{\text{O}}$  или  $\varphi^{\text{P}}$  указывают на меру восстановительной способности атомов металлов и  $\text{H}_2$  и окислительной способности их ионов и  $\text{O}_2$ . **Чем меньше значение  $\varphi$ , тем ярче выражены восстановительные свойства** (способность окисляться). **Чем больше значение  $\varphi$ , тем ярче выражены окислительные свойства** (способность восстанавливаться). **Условие протекания** окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является **неравенство**

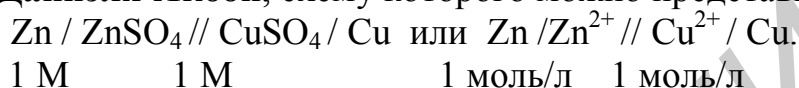
$$\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}. \quad (6.11)$$

## 6.2 Гальванические элементы

Замкнутая электрохимическая система, состоящая из двух электродов, различных по химической природе, называется **химическим гальваническим элементом**.

Электрод с меньшим значением  $\Phi^0$  или  $\Phi^P$  называется **анодом**, на нем идут **процессы окисления**. Электрод с большим значением  $\Phi^0$  или  $\Phi^P$  называется **катодом**, на нем идут **процессы восстановления**.

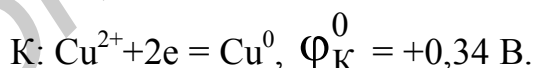
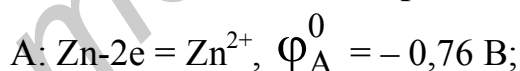
Классическим примером химического гальванического элемента служит элемент **Даниэля-Якоби**, схему которого можно представить в виде



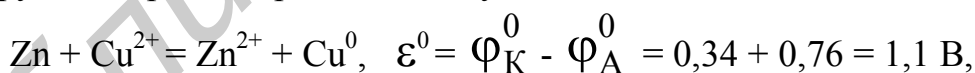
Двойная черта в схеме показывает, что два электролита пространственно разделены. Они соединяются посредством проводника второго рода (электролитического мостика). Во внешней цепи электроды соединены металлическим проводником первого рода.

Так как  $C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$  моль/л, то  $\Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^P = \Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^O = -0,76$  В;  
 $\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^P = \Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^O = +0,34$  В.

При соединении электродов равновесие нарушается вследствие перехода электронов по внешней цепи от цинкового электрода (анода) к медному (катоде), а анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  по внутренней цепи в обратном направлении. Возникает **самопроизвольный анодно-катодный процесс** по схеме



Суммируя электродные реакции, получим



где  $\varepsilon^0$  – стандартная электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

При условиях, отличных от стандартных, значения  $\Phi^P$  рассчитываются по уравнению Нернста (6.4).

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает максимально полезную электрическую работу  $A'_M$ , равную

$$A'_M = nF \varepsilon^0, \quad (6.12)$$

где  $nF$  – количество прошедшего электричества, Кл;  $n$  – число электронов-участников в данной электрохимической реакции.

С другой стороны, при обратимом процессе ( $T=\text{const}$ ;  $P=\text{const}$ ) совершаемая системой работа равна убыли свободной энергии Гиббса,  $\Delta G^\circ$ :

$$A'_M = -\Delta G^\circ = RT \ln K_p, \quad (6.13)$$

где  $K_p = K_c$  – константа равновесия, равная в данном случае отношению  $C_{Zn^{2+}}/C_{Cu^{2+}}$ .

Сопоставляя уравнения (6.12) и (6.13) имеем:

$$\Delta G^\circ = -nF \varepsilon^0, \quad (6.14)$$

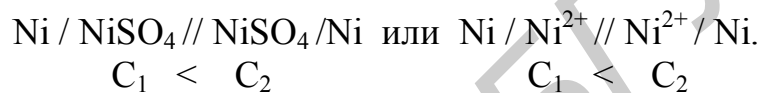
$$nF \varepsilon^0 = RT \ln K_p = 2,3 RT \lg K_p, \quad (6.15)$$

$$\lg K_p = \frac{n \cdot F \cdot \varepsilon^0}{2,3RT} = \frac{n \cdot \varepsilon^0}{0,059}, \quad (6.16)$$

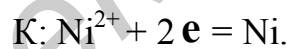
где  $0,059 = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298/96500$ .

Для рассматриваемой электрохимической реакции  $\varepsilon^0 = 1,1 \text{ В}$  и  $\lg K_p = 2 \cdot 1,1/0,059 = 37$ , а  $K_p = 10^{37}$ .

Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов обуславливает существование **концентрационных гальванических элементов**, например



Электрод в растворе электролита с меньшей концентрацией – анод (меньшее значение  $\Phi^p$ ), с большей – катод (большее значение  $\Phi^p$ ). Анодно-катодный процесс протекает по схеме



Возникающая при этом ЭДС зависит от соотношения концентраций и определяется по уравнению

$$\varepsilon = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1},$$

где  $C_2 > C_1$ .

Таким образом, **главным критерием возможности** протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе является **положительный знак ЭДС**, т.е. неравенство

$$\varepsilon > 0 \quad \text{или} \quad \Phi_K > \Phi_A, \quad (6.17)$$

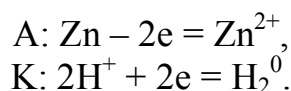
откуда

$$\varepsilon = \Phi_K - \Phi_A, \quad (6.18)$$

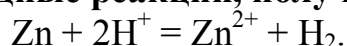
Короткозамкнутая электрохимическая система из двух электродов в одном и том же электролите называется химическим гальваническим элементом типа **Вольта**. Элемент **Вольта** состоит из медного и цинкового электродов в растворе серной кислоты. Схема его записывается в виде



Так как  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ , **анодом** будет **цинковый электрод**, **катодом** – **медный электрод**. Уравнения анодно-катодных процессов имеют вид



**Суммируя электродные реакции, получим**



**Первоначальное значение ЭДС равно контактной разности стандартных потенциалов цинкового и медного электродов, т.е.**

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

С течением времени ЭДС элемента падает, что вызвано изменением величин электродных потенциалов катода и анода. Явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений при прохождении тока называется **поляризацией электродов**. В зависимости от природы возникновения поляризация делится на **химическую и концентрационную**. Химическая поляризация обусловлена **изменением химической природы электродов** при выделении на них продуктов электрохимической реакции. Например, в элементе Вольта **потенциал катода** (медного электрода) **уменьшается** за счет выделения на нем молекулярного водорода ( $\text{H}_2$ ) и изменения химической природы электрода. При этом потенциал катода в пределе становится равным потенциалу водородного электрода, т.е.

$$\varphi_{\text{К}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059 \text{ рН.}$$

**Концентрационная поляризация** обусловлена изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях при прохождении тока. При этом **потенциал анода увеличивается** за счет возрастания концентрации положительных ионов при окислении анода (например, ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в элементе Вольта). Таким образом, в указанном элементе **анод поляризуется концентрационно**, а **катод - химически**.

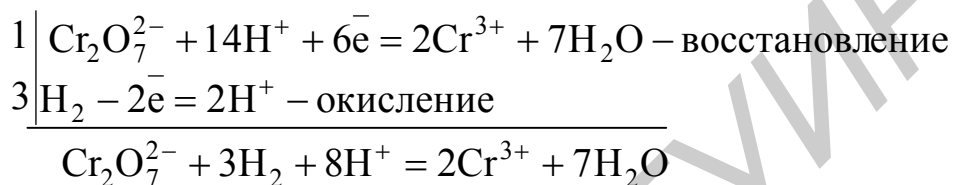
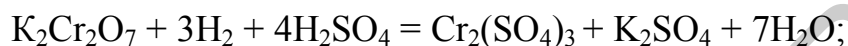
В химических элементах типа Даниэля – Якоби имеет место концентрационная **поляризация**. При этом потенциал анода растет за счет увеличения концентрации положительных ионов при окислении анода, а потенциал катода уменьшается за счет снижения концентрации положительных ионов при их восстановлении на катоде.

Поляризация электродов при работе гальванических элементов тормозит электрохимические процессы и, как следствие, обуславливает уменьшение ЭДС элементов.

Явление уменьшения поляризации называется **деполяризацией**. **Механическое удаление пузырьков газа** с поверхности электрода или **перемешивание электролита**, снижающее концентрацию потенциалопределяю-



щих ионов в приэлектродных слоях – **физическая деполяризация**, введение **химических соединений – сильных окислителей** ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $MnO_2$ ,  $O_2$  и др.) и **веществ, связывающих избыточные ионы** в труднорастворимые или малодиссоциируемые соединения или комплексы – **химическая деполяризация**. Например, для уменьшения химической поляризации катода в элементе Вольта в катодное пространство добавляется несколько капель бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ . При этом протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к окислению восстановленного на катоде водорода  $H_2$ :



### 6.3 Процессы электролиза

**Простейшая электролизная система** состоит из электролизера (электролитическая ванна), электродов (инертных или активных), электролита (раствора или расплава), источника постоянного тока. Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, называется **катодом**, к положительному – **анодом**.

Зависимость между количеством электричества ( $Q$ ), прошедшего через электролизер и массой (объемом) веществ, претерпевших превращение на электродах и в электролите, выражается **двумя законами Фарадея**, которые можно записать уравнениями, приведенными ниже

**1-й закон Фарадея:**

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \tau, \quad \text{или} \quad V = k \cdot I \cdot \tau, \quad (6.19)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, при этом  $k = m$ , если  $Q = 1$  Кл;  $m(V)$  – массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г(л);  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время прохождения тока, с.

**2-й закон Фарадея ( $Q = \text{const}$ ):**

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}, \quad \text{или} \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}^0}{V_{\mathcal{E}_2}^0}, \quad (6.20)$$

где  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$  и  $V_{\mathcal{E}_1}^0, V_{\mathcal{E}_2}^0$  – **химические эквиваленты и эквивалентные объемы (н.у.) веществ**, претерпевающих превращения.

Из 2-го закона Фарадея следует, что при  $Q = F = 96500$  Кл,  $m = \mathcal{E}$  или  $V^0 = V_{\mathcal{E}}^0$ , тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}, \text{ или } k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F}, \quad (6.21)$$

где  $k$  – электрохимический эквивалент вещества, г/Кл или л/Кл.

Отсюда можно записать уравнение, объединяющее 1-й и 2-й законы Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot \tau, \text{ или } V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} \cdot I \cdot \tau. \quad (6.22)$$

Следует заметить, что количества веществ, полученных практически, всегда меньше рассчитанных, что численно характеризуется величиной выхода по току ( $V_T$ ), при этом  $V_T < 1$ .

$$V_T = \frac{m_{np}}{m_p}, \text{ или } V_T = \frac{Q_p}{Q_{np}}. \quad (6.23)$$

Снижение выхода по току обусловлено различными причинами, важнейшими из которых являются **поляризация и перенапряжение при прохождении тока**. Накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потенциалов (**химическая поляризация**). При этом в электролизере возникает **внутренний гальванический элемент**, ЭДС которого направлена встречно внешней ЭДС и называется **ЭДС поляризации ( $\mathcal{E}_{\text{поляр}}$ )**. Для преодоления поляризации извне на электроды подается **избыточное напряжение**, называемое **перенапряжением** ( $\eta_k$  и  $\eta_a$ ). Численное значение  $\eta$  зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов и состояния их поверхности, плотности тока ( $i = I/S$ , А/см<sup>2</sup>) и других факторов. При этом  $\eta_{\text{газов}} \gg \eta_{\text{Me}}$ , а  $\eta_{\text{O}_2} > \eta_{\text{Cl}_2}$ . Отсюда ЭДС разложения электролита будет равна

$$\mathcal{E}_{\text{РАЗЛ}} = \mathcal{E}_{\text{ПОЛЯР}} + \eta_k + \eta_a. \quad (6.24)$$

Таким образом, характер и скорость процессов электролиза (**восстановления на катоде и окисления на аноде**) зависят:

- 1) от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной  $\Phi^0$  или  $\Phi^P$ . Чем больше значение  $\Phi$ , тем быстрее идет процесс восстановления на катоде; чем меньше  $\Phi$ , тем быстрее идет процесс окисления на аноде;
- 2) от концентрации частиц в электролите;
- 3) от величины перенапряжения  $\eta$ , В.

### *Катодные процессы*

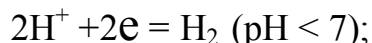
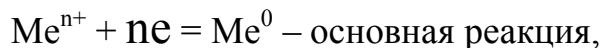
С учетом названных факторов при сопоставимой концентрации частиц ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов условно разбивается на три группы:

- 1) ионы металлов повышенной химической активности от Li до Al

включительно из водных растворов не восстанавливаются, а восстанавливается  $H_2$  по уравнениям



2) ионы металлов средней активности от  $Mn$  до  $H$  восстанавливаются наряду с водородом, так как  $\eta_{H_2} \gg \eta_{Me}$ . Электродные реакции имеют вид



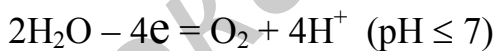
3) ионы металлов малоактивных, стоящих в ряду напряжений после  $H$ , восстанавливаются без участия водорода по уравнению



### *Анодные процессы*

**Характер и вид анодных процессов** зависят также от природы анода. В случае **инертного (нерастворимого) анода** на нем идут процессы окисления частиц электролита в такой последовательности:

1) **сложные кислородсодержащие анионы** ( $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  и др.) и элементарный  $F^-$  из водных растворов не окисляются, а окисляется кислород по уравнениям



2) **элементарные анионы** ( $S^{2-}$ ,  $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  и др.) окисляются без участия кислорода тем быстрее, чем меньше значение  $\Phi^0$  ( $\Phi^P$ ). При этом следует учесть, что окисление хлора ( $\Phi^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36B$ ) происходит за счет большего перенапряжения кислорода ( $\Phi^P_{O_2/2OH^-} = 1,23 - 0,059 pH$ ). Анодные реакции имеют вид, например,



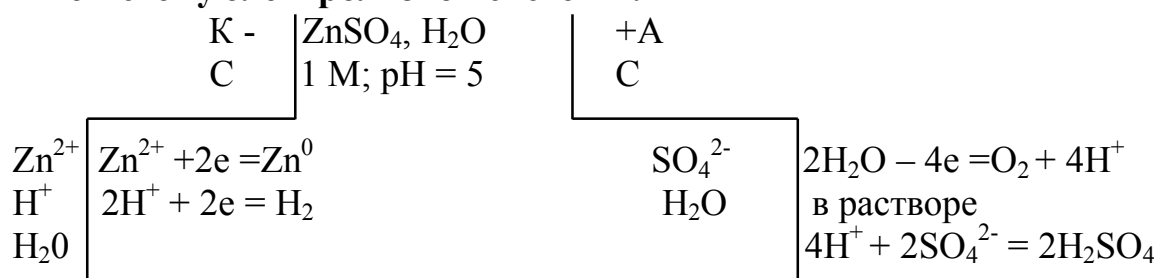
В случае **активного (растворимого) анода** окисляется сам анод по уравнению



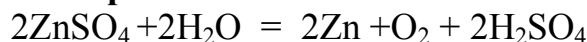
В случае электролиза расплавов электролитов реакции, связанные с разложением воды, исключаются. Последовательность разряда ионов зависит от их активности и концентрации.

**Пример схемы электролиза 1 М раствора  $ZnSO_4$  ( $pH = 5$ ):** а) на графитовых электродах; б) на цинковых.

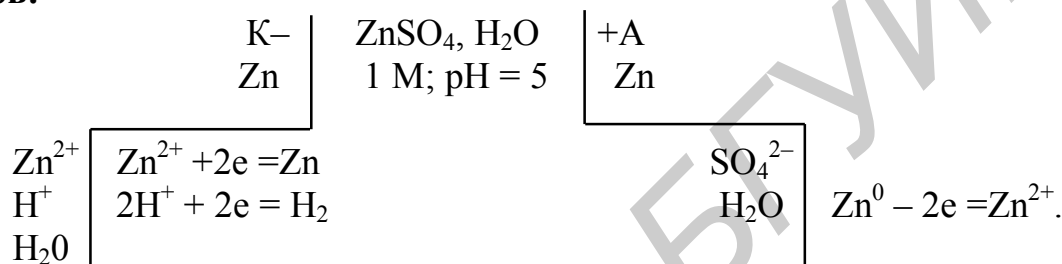
а) Запишем схему электролизной системы:



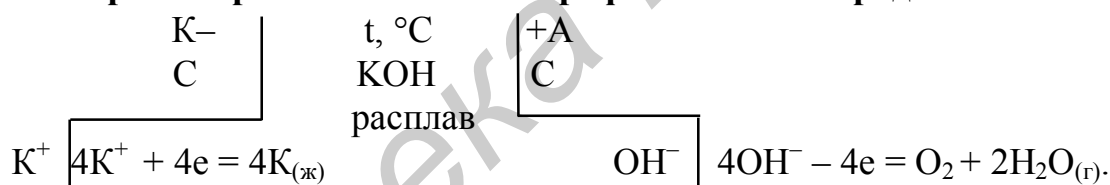
Суммарное уравнение электролиза:



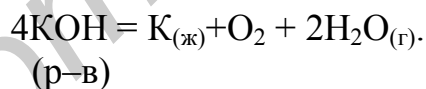
б) Схема электролизной системы и уравнения электродных процессов:



Пример электролиза расплава KOH на графитовых электродах:



Суммарное уравнение процесса электролиза



#### 6.4 Химические источники тока

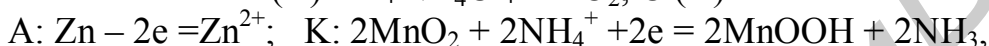
Химические источники тока (ХИТ) предназначены для преобразования химической энергии в электрическую. К ним относятся гальванические элементы (первичные или необратимые), аккумуляторы (многократного обратимого действия) и топливные элементы (непрерывного действия) или электрохимические генераторы тока (ЭХГТ). Они характеризуются величиной ЭДС, напряжением, мощностью, емкостью и энергией, величиной КПД для обратимых элементов, сроком службы, способностью поляризоваться.

В первичных (необратимых) гальванических элементах окислитель и восстановитель заложены непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. Основной их недостаток – одноразовость и необратимость действия.

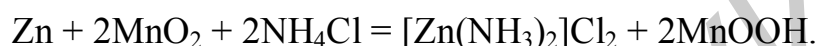
Восстановителями (анодами) в таких элементах обычно являются цинк и магний, в последние годы – литий. Окислителями (катодами) служат

оксиды металлов (марганца, меди, ртути, серебра), хлориды (меди и свинца), а также кислород воздуха и др.

Для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитофонов и т.д. чаще всего используются сухие элементы (Ле Кланше), в которых анодом служит Zn, катодом – диоксид марганца  $MnO_2$  с графитом, токоотводом – графит. В качестве электролита используется паста, состоящая из раствора хлорида аммония  $NH_4Cl$  с добавкой загустителей (крахмала или муки). Схема элемента, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции имеют вид



или суммарно



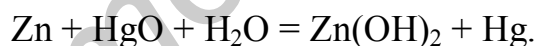
Элементы относительно недороги, однако напряжение (1,1–1,3 В) заметно падает во времени с увеличением нагрузки и особенно резко при низких (отрицательных) температурах. Удельная энергия элемента составляет 45-60 Вт·ч/кг, срок службы от 0,5 до 2 лет.

В оксидно-ртутных элементах анодом служит цинковый электрод, катодом – оксид ртути  $HgO$ , смешанный с графитом, токоотводящий электрод – графит, электролит – раствор щелочи.

Схема элемента и уравнения процессов



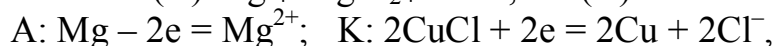
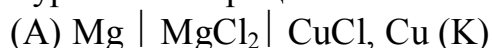
или суммарно



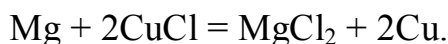
Напряжение элемента 1,0–1,3 В, удельная энергия 50–130 Вт·ч/кг, размеры небольшие, рабочая температура до  $130^{\circ}C$ , срок службы – несколько лет. Недостаток – относительно высокая стоимость. Применяются в портативных радиоприемниках, передатчиках, кардиостимуляторах и др.

Для увеличения напряжения используются аноды из активных металлов, например магния. Ввиду их высокой активности взаимодействия с водой с выделением  $H_2$ , что способствует их саморазряду, разработаны резервные элементы, которые приводят в рабочее состояние непосредственно перед началом их использования. Анодом служит Mg, катодом – хлорид меди (I)  $CuCl$ , электролит – сухой хлорид магния  $MgCl_2$ . Перед использованием в элемент заливается вода.

Схема элемента и уравнения процессов



или суммарно



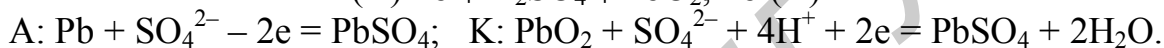
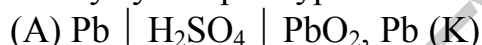
Напряжение 1,3 В, удельная энергия 30 – 60 Вт·ч/кг, емкость элемента сохраняется до 10 лет.

Аккумуляторы – химические источники тока обратимого многоразового действия, в которых химическая энергия превращается в электрическую (разряд) и электрическая (под действием внешнего поля) – в химическую (заряд). При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, при заряде – как электролизер.

В простейшем виде аккумулятор имеет два электрода (катод и анод) и ионный проводник между ними. На аноде как при заряде, так и при разряде идут процессы окисления, на катоде – восстановления.

В свинцовых (кислотных) аккумуляторах анодом является система перфорированных (с множеством отверстий) свинцовых пластин, заполненных губчатым свинцом (для увеличения поверхности), катодом служит диоксид свинца  $PbO_2$ , впрыснутый в свинцовые решетки. Электролит – раствор  $H_2SO_4$  (32–39%;  $\rho = 1,24–1,3 \text{ г/см}^3$ ).

Схема свинцового аккумулятора и уравнения процессов разряда



Суммарное уравнение разряда



При уменьшении ЭДС до 1,7 В аккумулятор заряжается.

Схема аккумулятора и уравнения процессов при заряде



Суммарное уравнение заряда



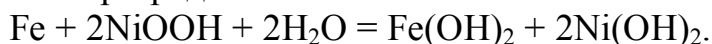
Среднее напряжение аккумулятора 1,8–2,0 В, удельная энергия 10–35 Вт·ч/кг, КПД – 80%, стоимость невысокая. Недостаток – большой вес (низкая удельная энергия), небольшой срок службы (2–5 лет), способность к саморазряду. Используются в автомобилях и других транспортных средствах, на электростанциях, телефонных станциях и других объектах.

К щелочным относят железоникелевые, никель–кадмиевые, цинк–серебряные аккумуляторы. Анодом в них служат Fe, Cd, Zn, катодом – гидроксид никеля  $NiOOH$ , оксид серебра  $Ag_2O$ . Электролит – 20–23%–й раствор гидроксида калия KOH.

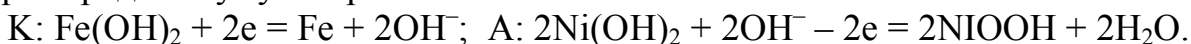
Схема железоникелевого аккумулятора и уравнения процессов разряда



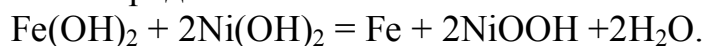
Суммарное уравнение разряда



При заряде аккумулятора



Суммарное уравнение заряда

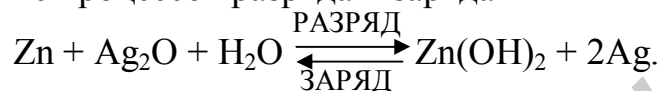


К преимуществам железо(кадмий)никелевых аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет), устойчивость к механическим нагрузкам, нечувствительность к сильному разряду, а также то, что они хорошо переносят высокие температуры. Недостатки – невысокие среднее напряжение (1,2–1,3 В) и КПД (50–55%). Применяются для питания электрокаров, аппаратуры связи и различной электронной аппаратуры.

Для питания различных приборов используются малогабаритные с высоким КПД цинк–серебряные аккумуляторы



Суммарное уравнение процессов разряда и заряда



Топливные элементы – химические источники тока непрерывного действия, в которых окислитель и восстановитель не заложены заранее в рабочую зону, как в первичных элементах и аккумуляторах, а подаются непрерывно к электродам, которые не расходуются.

Окислитель – чистый кислород, или кислород воздуха, иногда  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.

Восстановитель – водород, полученный химической конверсией различных водородсодержащих веществ: аммиака, метанола, гидридов металлов и др.

Электролит – чаще всего 30%-й раствор  $\text{KOH}$ .

Электроды – графитовые или пористые никелевые с добавками других металлов, катализирующих процессы.

Схема кислород–водородного топливного элемента с графитовыми электродами и уравнения электродных реакций



Суммарное уравнение электрохимической (токообразующей) реакции



В результате этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую. Значение стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ) данной реакции равно  $-237$  кДж/моль. Используя соотношение (6.14), можно рассчитать значение ЭДС элемента:

$$\mathcal{E}^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{n \cdot F} = -\frac{-237 \text{ кДж / моль}}{2 \cdot 96,5 \text{ кДж / В} \cdot \text{моль}} = 1,23 \text{ В},$$

Напряжение элемента меньше ЭДС, что обусловлено в большей степени поляризацией электродов и снижением скорости электрохимических процессов. Снижение поляризации достигается применением катализаторов, увеличением поверхности электродов (пористые), повышением температуры ( $500\text{--}800^\circ\text{C}$ ) и давления (20–30 атм). В высокотемпературных элементах используются твердые электролиты или расплавы солей. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. Установки, состоящие из

батареи топливных элементов, систем хранения, переработки, очистки и подвода топлива ( $H_2$ ) и окислителя ( $O_2$ ), отвода продуктов реакции, называют электрохимическими генераторами тока (ЭХГТ). Удельная энергия их составляет 400–800 Вт·ч/кг, а КПД – 60–70%. Используются на космических кораблях, в электромобилях и других установках специального назначения.

## 6.5 Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от коррозии

**Коррозией** называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды. **Критерием самопроизвольности** процессов коррозии является термодинамическая нестабильность металлов и уменьшение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ) при переходе их в окисленное состояние.

**Скорость** коррозии зависит от **активности металла, характера коррозионной среды, условий взаимодействия с ней и природы продуктов коррозии.**

В зависимости от условий протекания коррозия делится на **атмосферную, почвенную, в среде электролита** и др.

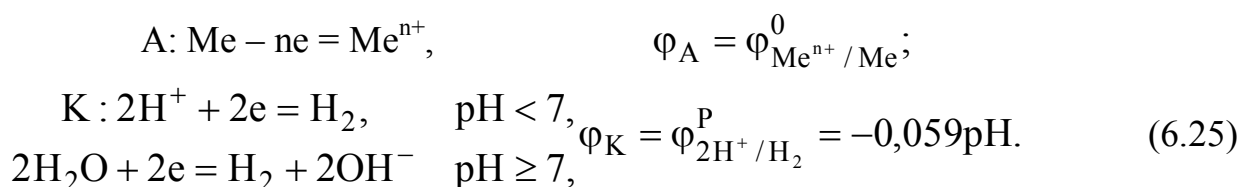
По механизму протекания коррозионных процессов различают **химическую и электрохимическую коррозию.**

Химическая коррозия протекает без возникновения электрического тока: **газовая** – в газах или парах без конденсата влаги на поверхности металла (окисление  $O_2$ ,  $Cl_2$  и т.д. при высоких температурах); **жидкостная** – в растворах **неэлектролитов** (органические жидкости).

Основные продукты химической коррозии – **оксидные пленки**, пассивирующие поверхность металлов.

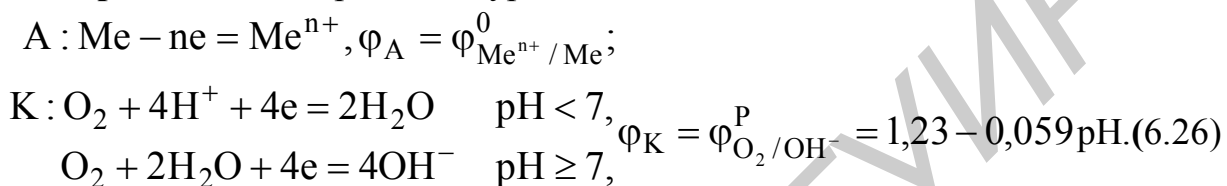
**Электрохимическая** коррозия – это окисление металлов в среде электролита с возникновением электрического тока. **Причиной электрохимической коррозии** является контакт металлов, различных по химической природе, неоднородность металлов по химическому и фазовому составу, наличие нарушенных оксидных или других пленок, примесей и др. В результате в присутствии электролита возникают **короткозамкнутые макро- или микрогальванические элементы**, в которых протекают **сопряженные анодно-катодные процессы**. Следует заметить, что **анодом** всегда является металл с меньшим значением  $\phi$ ; **катодные участки** – это металл или примесные центры с большим значением  $\phi$ . Таким образом, электрохимическая коррозия – это **анодное окисление металла с катодным восстановлением окислителя** окружающей среды. В результате окисления анода электроны перемещаются к катодным участкам и **поляризуют** их, т.е. **уменьшают их потенциалы**. Окислителем среды, связывающий эти электроны, называется **деполяризатором**. Если окислителем являются ионы  $H^+$ , то коррозия протекает с **водородной деполяризацией**. В наиболее простом виде она может быть выражена уравнениями





Как правило, с **водородной деполяризацией** корродируют металлы **высокой химической активности**, так как условием протекания электрохимической коррозии является **положительный знак ЭДС ( $\epsilon > 0$ )** или  $\varphi_{\text{К}} > \varphi_{\text{А}}$ .

Если окислителем является  $\text{O}_2$ , то коррозия протекает с **кислородной деполяризацией** и выражается уравнениями



С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключением **благородных или пассивирующихся**.

**Скорость электрохимической** коррозии зависит от активности металла, величины pH электролита, присутствия активаторов коррозии ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.), температуры, природы катодных участков и др. Так, например, **скорость коррозии с водородной деполяризацией** может быть замедлена снижением температуры, увеличением pH, очисткой металлов от примесей, катализирующих выделение  $\text{H}_2$  (Co, Ni, Pt и др.). При **кислородной деполяризации** скорость коррозии замедляется при уменьшении концентрации  $\text{O}_2$  (**деаэрация**), снижении его парциального давления, введения в электролит восстановителя.

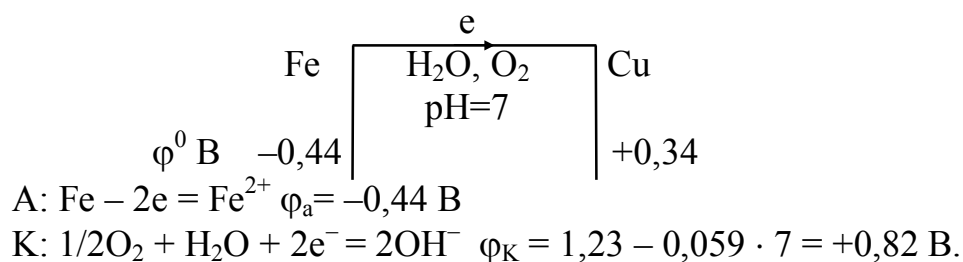
**Активирующее действие ионов  $\text{Cl}^-$**  (соленые почвы, морская вода и др.) объясняется их высокой **адсорбируемостью** на поверхности металлов, разрушением пассивирующих оксидных пленок или предотвращением их образования. Особенно большое влияние оказывают ионы  $\text{Cl}^-$  на коррозию Al, Cr, Fe, Ni и др.

Кроме того, все металлы, за исключением Ag, образуют хорошо растворимые хлориды, что также способствует коррозии.

И наоборот, вторичные реакции, приводящие к образованию, например, основных гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , труднорастворимых в нейтральной или щелочной средах, тормозят коррозионные процессы. **Гидроксиды же амфотерных металлов** (Zn, Cr, Sn, Al и др.) нерастворимы только в нейтральных средах, поэтому для таких металлов опасна не только кислая, но и щелочная среда.

**Рассмотрим термодинамическую возможность коррозии** стальной детали с медными заклепками в условиях влажной атмосферы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ), pH=7.

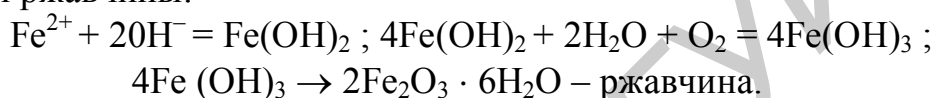
В результате контакта Fe с Cu возникает короткозамкнутый гальванический элемент по схеме



Возникающая при этом ЭДС равна

$$\varepsilon = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,82 - (-0,44) = 1,26 \text{ В,}$$

а так как  $\Delta G = -nF\varepsilon < 0$ , то коррозия стальных изделий в таких условиях термодинамически возможна. Однако скорость коррозионных процессов снижается со временем вследствие вторичных реакций образования малорастворимых в нейтральной и щелочной средах основных гидроксидов железа и образования ржавчины:



Для борьбы с коррозией разрабатываются разнообразные **способы защиты**, выбор которых зависит от природы защищаемого металла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуатации, природы коррозионной среды и т.д. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (неметаллические и металлические); в) электрохимическая защита (протекторная и электрозащита); г) изменение свойств коррозионной среды.

Остановимся подробнее на отдельных из перечисленных методов защиты.

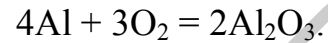
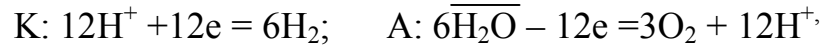
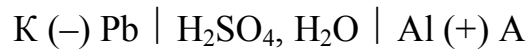
**Неметаллические** защитные покрытия. Они могут быть как органическими (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.), так и неорганическими (эмали, соединения хрома, фосфора и др.).

**Оксидирование**, химическое и электрохимическое (анодирование) – образование на поверхности металлов пассивирующих оксидных пленок.

**Анодное оксидирование (анодирование)** широко используется для повышения коррозионной стойкости таких металлов, как Al, Ti, Nb, Ta и др. Кроме того, такие защитные пленки имеют высокие твердость, эластичность, электросопротивление ( $10^{14}$  Ом·см). Анодирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах.

При анодировании алюминия электролитом служат растворы хромовой, серной, щавелевой или лимонной кислот. Катодом выбирают металл, не взаимодействующий с электролитом, чаще всего свинец или сталь, анодом – изделие из алюминия.

Схему для получения анодированного алюминия можно представить в виде

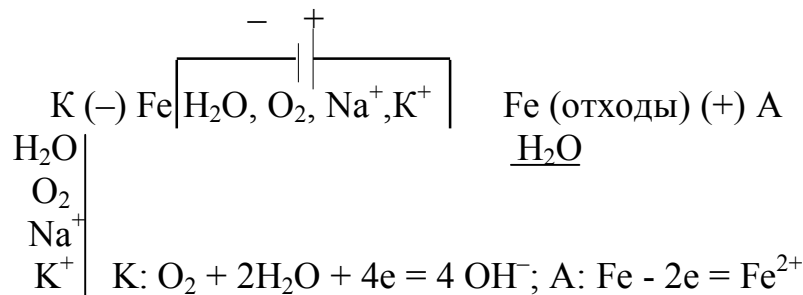


**Металлические покрытия: анодные – металл покрытия более активный, чем защищаемый, и катодные – менее активный.** Более надежным является анодное, так как в случае нарушения его целостности возникает гальванический элемент, в котором анодом служит покрытие и корродирует, защищая изделие. В случае повреждения катодного покрытия коррозия основного металла, служащего анодом в образующемся гальваническом элементе, усиливается.

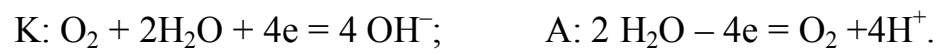
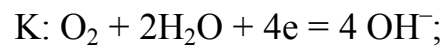
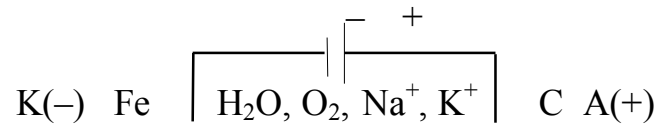
**Электрохимическая защита – протекторная и электрозащита (катодная).** **Протекторная** защита – это присоединение к защищаемой конструкции вспомогательного электрода – **протектора**, значительно активнее защищаемого металла конструкции. Вследствие образования макрогальванического элемента **протектор**, служащий **анодом**, разрушается, а на защищаемой конструкции – **катоде** – идут процессы восстановления окислителя среды. Используется для защиты крупногабаритных изделий в условиях хорошо проводящей среды.

В условиях плохо проводящей среды используют **катодную защиту – подсоединение защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника тока, а к положительному полюсу – вспомогательного электрода**, любого по активности. При этом создается **электролизная система**, в которой защищаемая конструкция является **катодом**. На положительном электроде идут процессы **окисления: самого анода** (электрод растворимый) или **восстановителя среды** (электрод инертный). Например, приведем схему защиты подземного стального оборудования в условиях нейтральной почвы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.). Составим схему катодной защиты, используя в качестве вспомогательных электродов: а) отходы железа; б) графитовый стержень:

а)



б)



Библиотека БГУИР

## ТЕМА 7. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

### 7.1 Металлы и их общая характеристика

К металлам относят простые вещества, обладающие характерными металлическими свойствами: способность образовывать только положительные элементарные ионы или положительные центры в сложных ионах, низкие потенциалы ионизации или малые значения электроотрицательности (ЭО), способность к образованию металлической связи, обуславливающей общие физические и химические свойства металлов.

Свойствами металлов обладают большинство элементов периодической таблицы: более 80 элементов из них известных.

На внешнем электронном уровне у металлов содержится 1-3 электрона, реже четыре, в зависимости от того, на какой внешней орбитали находятся электроны, металлы классифицируются на семейства: s-, p-, d- и f- металлы. Наибольшее значение в конструкционной технике имеют p-, d- и некоторые s-металлы второй группы.

К наиболее распространенным в природе металлам относятся: Al, Fe, Ca, Na, K, Mg и Ti, формы содержания их в природе определяются особенностями их химических свойств. В виде простых веществ (самородков) находятся в земной коре благородные металлы: Au, семейство Pt металлов, Ag, Hg. Остальные в виде различных соединений: оксиды ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и др.), сульфиды (PbS, ZnS, CuS и др.), фосфаты, силикаты, сульфаты, карбонаты и др. Распределение металлов в земной коре может быть равномерным (рассеянные металлы) и неравномерным (в виде месторождений). Мировое производство металлов приближается к миллиарду тонн в год. При этом производство Cu и Cr соизмеримо с производством Al, хотя запасы первых на три порядка ниже запасов Al в земной коре. С другой стороны, разведанные запасы минералов значительно меньше суммарных запасов. Например, суммарные запасы меди в земной коре оцениваются в  $10^{15}$  тонн, в то время как разведанные на 6 порядков меньше (1-2 млрд. тонн). Темпы роста производства Cu, Cr, Zn, Ni, Pb, Mo, Sn, Cd, Ag, Hg и других металлов приводят к значительному истощению разведанных запасов. Для сохранения ресурсов необходимы серьезные меры:

- а) создание принципиально новых технологий извлечения и переработки сырья с минимальными потерями;
- б) вторичное использование металла машин, отслуживших срок;
- в) получение металлов из дна океанов, в которых содержание Ni, Cu, Co, составляет около 30 млрд. тонн.

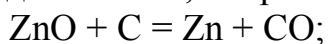
### 7.2 Основные способы получения металлов

Предварительно руда обогащается путем удаления пустой породы с последующим процессом перевода металлов в соединения, из которых удобно

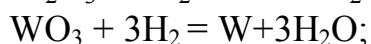
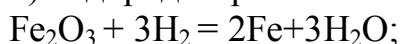
их восстановить, т.к. металлы в соединениях находятся в окисленной форме. Восстановление осуществляют химическими или электрохимическими методами.

Химические методы заключаются в использовании сильных восстановителей:

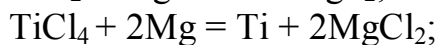
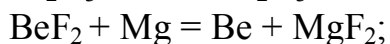
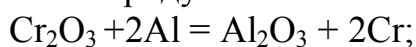
а) карботермия – восстановление Me малой и средней активности из их оксидов коксом, например:



б) водородотермия - восстановление водородом Me, например:



в) металлотермия, в частности алюмотермия, т.е. в качестве восстановителя используются Me (Al, Mg), обладающие большим химическим сродством и кислороду:



Электролизом из растворов получают металлы малой и средней активности (Ag, Cu, Cd, Zn и др.) и из расплавов - металлы высокой химической активности (Al, Mg, Ca, щелочные металлы).

Так как свойства металлов в значительной степени зависят от степени их чистоты, используются дополнительные методы очистки Me от микропримесей: химические, электрохимические, кристаллизационные. Они позволяют получать Me, в которых примеси не превышают  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  %.

В конструкционной технике широко используются металлические сплавы и композиционные материалы: **композиты и керметы**.

К металлическим сплавам относятся вещества, обладающие металлическими свойствами и состоящие из двух или более элементов, из которых хотя бы один является металлом. Свойства сплавов значительно отличаются от свойств металлов. Например, прочность на разрыв латуни (сплав Zn и Cu) в 3 раза выше, чем у Cu и в 6 раз по сравнению с Zn. Железо хорошо растворяется в минеральных кислотах, а его сплав с Cr и Ni (нержавеющая сталь) - устойчив в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p).

Различают однофазные сплавы (**твердые растворы**), механические смеси и химические соединения (**интерметаллиды**).

**Твердые растворы** (замещения или внедрения) – это фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов образуют единую кристаллическую решетку. В зависимости от свойств этих элементов твердые растворы могут быть с **полной взаимной растворимостью (непрерывные твердые растворы замещения – сплавляемые вещества изоморфны, т.е. имеют одинаковую кристаллическую решетку, их атомы являются электронными аналогами (расположены как правило, в одной группе и подгруппе периодической таблицы), радиусы атомов различаются не более, чем на  $\approx 12\%$** . Примерами таких твердых растворов служат сплавы: Ag-Au, Ni-Co, Cu-Ni, Mo-W и др.

При увеличении различия в свойствах исходных металлов образуются **твердые растворы ограниченной растворимости или механические смеси** (кристаллизация каждого из металлов в отдельности).

При значительном различии между металлами образуются химические соединения – интерметаллиды:  $MgCu_2$ ,  $MgNi_2$ ,  $Mg_2Pb$ ,  $Na_2Sn$  и др. Обычно составы интерметаллидов не соответствуют формальным правилам валентности. Свойства их существенно отличаются от свойств исходных металлов. Они характеризуются меньшими значениями электро- и теплопроводности, иногда обладают полупроводниковыми свойствами.

**Композиты** получают сочетанием химически разнородных компонентов. Они состоят из **матрицы** и добавок (порошков, волокон и др.). В качестве матрицы могут быть: металлы, керамика, стекло, полимеры. Если матрица – **металл**, то добавками являются металлические нитевидные кристаллы, неорганические волокна и порошки ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , атомосиликаты и др.) Если матрица – **керамика**, а добавки – металлы, то композиты называются **керметами**. Например керметы на основе  $Al_2O_3$  с добавками  $Mo$ ,  $W$ ,  $Ta$ ;  $Cr_2O_3$  с  $W$ ;  $MgO$  с  $Ni$ ,  $ZrO_2$  с  $Mo$  и др. Получают их либо методом порошковой металлургии, либо пропитки расплавленным металлом, либо химическим и электрохимическим осаждением.

Композиты обладают высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, коррозионной и химической устойчивостью.

### 7.3 Особенности химической связи и структуры металлов. Общие физические свойства

Особенностью металлов является их способность к образованию **металлической связи** – связи большого числа атомов посредством небольшого числа электронов. Ввиду ненасыщаемости и ненаправленности металлической связи **координационные числа** (число связей, образуемых данным атомом, принятым за центральный, с соседними) у металлических кристаллов высокие, равные 8 и 12. Ввиду этого, небольшому числу валентных электронов (1-3), приходится мигрировать от одного атома к другому, осуществляя металлическую связь. Таким образом, металл можно представить в виде ионного остова и “электронного газа”.

Основные структурные типы металлических кристаллов: объемноцентрированная кубическая (о.ц.к.) с к.ч.=8; гранецентрированная кубическая (г.ц.к.) с к.ч.=12, а также гексагональная плотная упаковка (г.п.у.) с к.ч.=12.(рис.7.1)

Явления кристаллизации различных по природе металлов в одинаковом типе кристаллической решетки, называется **явление изоморфизма**, например, **щелочные металлы, W, Mo, V, Ti** и др. – о.ц.к.;  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ , и др. – г.ц.к.;  $Mg$ ,  $Cd$ ,  $Zn$ ,  $Ti$ ,  $Be$  и др. – г.п.у.

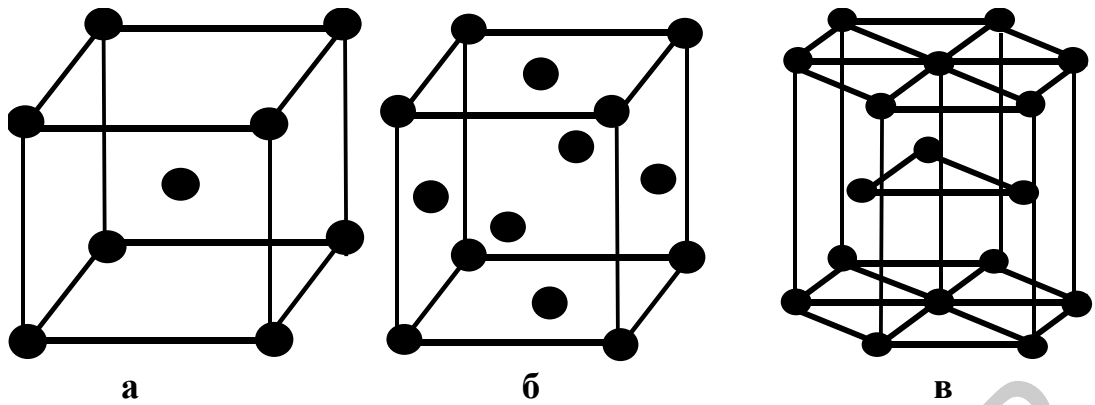
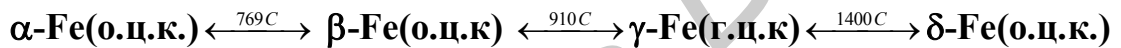


Рис.7.1 Структурный тип кристаллических решеток: а) структурный тип Mg (г.п.у.); б) структурный тип Cu (г.ц.к.); в) структурный тип W (о.ц.к.)

Явление кристаллизации одного и того же металла в различных кристаллических структурах (в зависимости от температуры) называется **полиморфизмом**, а различные структуры – **кристаллическими полиморфными (аллотропическими) модификациями**, обозначаемые греческими буквами:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - модификации. Например:



Особенности химической связи и структуры обуславливают общие физические свойства: высокие тепло- и электропроводность, пластичность, ковкость, металлический блеск. Максимальную электропроводность имеют: Ag, Cu, Au, Al. В зависимости от плотности металлы делятся на легкие ( $\rho \leq 5\text{г/см}^3$ ), минимальная плотность у Li ( $\rho = 0,53\text{г/см}^3$ ); тяжелые металлы ( $\rho > 5\text{г/см}^3$ ), наибольшая плотность у осмия Os ( $\rho = 22\text{г/см}^3$ ).

В зависимости от температуры плавления металлы делятся на легкоплавкие ( $t_{\text{пл}} < 1000^{\circ}\text{C}$ ), минимальная температура плавления у Hg ( $-33,6^{\circ}\text{C}$ ); тугоплавкие ( $t_{\text{пл}} > 1500^{\circ}\text{C}$ ), максимальная - у вольфрама ( $3380^{\circ}$ ).

#### 7.4 Общие химические свойства металлов

Химические свойства металлов обусловлены низкими ионизационными потенциалами атомов Me, типом кристаллической структуры металлических кристаллов и ее прочностью, природой окислителей. При взаимодействии Me с водными растворами окислителей (кислот, щелочей) химическая активность Me определяется алгебраической суммой трех энергий:

$\Delta H_{\text{ион.}} > 0$ ;  $\Delta H_{\text{р.р.}} > 0$ ;  $\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$ , т.е. энергией ионизации, разрушения решетки и гидратации. Численно химическая активность Me в водных растворах определяется величиной электродного потенциала ( $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , В). Чем меньше значение  $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , тем активнее Me (электрохимический ряд активностей или ряд напряжений металлов).

1) Отношение Me к элементарным окислителям:  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.



Все металлы окисляются фтором ( $F_2$ ) и могут окисляться  $Cl_2$ . Большинство металлов (кроме Pt и Au) окисляются кислородом при обычных условиях или при нагревании. Однако многие из них при окислении  $O_2$  пассивируются, покрываясь защитными пленками ( $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $BeO$  и др.)

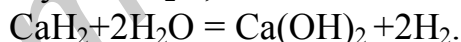
**S-Me** (щелочные и щелочноземельные) активно окисляются  $O_2$  с образованием основных оксидов ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $BaO$  и др.), хорошо растворимых в воде с образованием щелочей (исключение  $BeO$ - амфотерный оксид,  $MgO$ - основной оксид, мало растворимый в воде).

**P- Me** ( $Al$ ,  $In$ ,  $Ga$ ,  $Sn$ ,  $Pb$ ,  $Bi$ ) взаимодействуют с  $O_2$  с образованием амфотерных оксидов, нерастворимых в воде, но растворимых в растворах кислот и оснований. Если  $Al$ , являясь очень активным металлом, окисляется  $O_2$  при комнатной температуре, то  $Sn$  и  $Pb$  только при нагревании.

**d-Me** (переходные металлы), у которых заполняется предвнешняя d- орбиталь, окисляются  $O_2$  с образованием основных, амфотерных и кислотных оксидов, что обусловлено переменной степенью окисления их атомов в соединениях. Основные оксиды (с минимальной ст.ок.) растворимы в кислотах; амфотерные (с промежуточной ст.ок.) – в кислотах и щелочах; кислотные (с высшей ст.ок.) в щелочах. Кроме того, атомы d- Me и их ионы ввиду большого числа вакантных s-, p- и d- орбиталей, проявляют склонность к комплексообразованию ( $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  и др.)

Взаимодействие Me с  $H_2$  приводит к образованию гидридов, в которых атомы H находятся в ст.ок.  $-1$ .

**S-Me** взаимодействуют с  $H_2$  при  $350 - 400^\circ C$  с образованием солеобразных гидридов (ионный характер связи), которые устойчивы по отношению к  $O_2$ , но легко взаимодействуют с  $H_2O$ , с выделением  $H_2$ , например:



**P - Me** образуют гидриды полимерного характера,  $(AlH_3)_n$ .

**d-Me** образуют гидриды металлообразные или гидриды внедрения, т.е. водород находится в них в виде атомов H. Образуются на холоду, но чаще при нагревании. У гидридов d – Me имеет место электронная проводимость, а у гидридов V, Nb, Ta- сверхпроводимость.

При высоких температурах Me взаимодействуют с  $N_2$ , C, B, Si, образуя весьма интересный класс конструкционных материалов (d-Me): нитриды, карбиды, бориды, силициды. Они представляют собой металлоподобные вещества с высокой твердостью, износоустойчивостью, жаропрочностью, химической и термической устойчивостью. Нитриды Ti, V, Zr, Hf применяются в качестве защитных пленок (азотирования), для изготовления двигателей, лопаток газовых турбин. Бориды, карбиды, нитриды Zr, Cr, Mo, Ti, Hf и др. используются как абразивы, огнеупоры, материалы режущих инструментов, жаростойкие и огнеупорные сплавы (самый тугоплавкий сплав  $20HfC - 80TaC$ ,  $t_{пл}=4000^\circ C$ .)

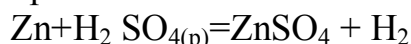
## 2) Отношение металлов к сложным окислителям.

Характер взаимодействия металлов со сложными окислителями зависит от активности металла и природы окислителя.

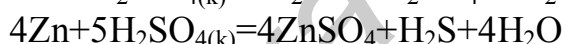
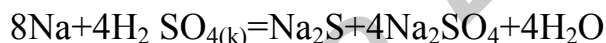
а) **Взаимодействие металлов с  $H_2O$ . Окислителем в воде являются ионы  $H^+$** , поэтому в воде окисляются только металлы, стоящие в ряду напряжений до  $H_2$ . Все S-Me (за исключением Be и Mg) бурно реагируют с водой (опасно) с выделением  $H_2$ . Реакционная способность возрастает с увеличением порядкового номера в группе.

p- и d- Me практически с водой не взаимодействуют вследствие образования труднорастворимых амфотерных гидроксидов. ( $Al(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$  и др.). Медь, серебро и семейство Pt с водой не взаимодействуют, т.к. расположены в ряду напряжений после  $H_2$ .

б) **Взаимодействие с  $HCl$ ,  $H_2 SO_{4(p)}$ . Так как окислителем является  $H^+$** , то с ними взаимодействуют только активные металлы, стоящие в ряду напряжений до  $H_2$ , например



в) **Взаимодействие с  $H_2 SO_{4(конц)}$ ,  $HNO_{3(p)}$  и  $HNO_{3(конц)}$ . Окислителями являются ионы  $SO_4^{2-}$  и  $NO_3^-$** . Характер взаимодействия зависит от активности Me и концентрации кислоты. Чем активнее металлы, тем глубже восстанавливается  $S^{+6}(SO_4^{2-})$ . S-Me (щелочные и щелочноземельные) и некоторые d-Me (Zn, Cr и др.) восстанавливают  $SO_4^{2-}$  до  $H_2S$  ( $S^{+6} \rightarrow S^{2-}$ ), например:

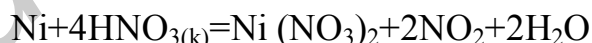


Малоактивные металлы (Ni, Sn, Pb, Cu, Ag и др.) восстанавливают  $SO_4^{2-}$  до  $SO_2$  ( $S^{+6} \rightarrow S^{+4}$ ), например:

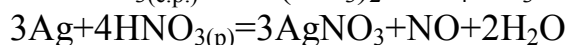
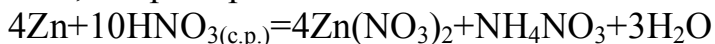


Такие металлы как Al, Cr, Fe пассивируются в  $H_2 SO_{4(k)}$  и  $HNO_{3(k)}$ , покрываясь защитными оксидными пленками. Большинство металлов, за исключением благородных и пассивирующихся, взаимодействуют с  $HNO_{3(k)}$ , восстанавливая  $NO_3^-$  до  $NO_2$  ( $N^{+5} \rightarrow N^{+4}$ ),

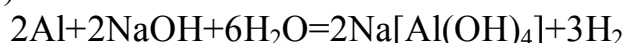
Например:



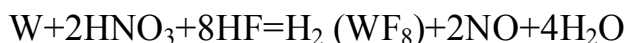
С разбавленной  $HNO_3$  характер взаимодействия металлов зависит, как от активности Me, так и от степени разбавления кислоты. Металлы повышенной химической активности восстанавливают  $NO_3^-$  до  $NH_4^+$  ( $N^{+5} \rightarrow N^{-3}$ ) малоактивные до NO, например:



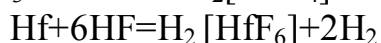
г) **Взаимодействие металлов с растворами щелочей. Окислителем являются ионы  $H^+$  из воды**. Взаимодействуют только амфотерные металлы (Al, Zn, Sn, Cr и др.)



Тугоплавкие d-Me (W, Nb, Mo и др.) растворяются в горячей смеси плавиковой (HF) и азотной кислот:



Цирконий (Zr) и гафний (Hf) растворяются лишь в царской водке (смесь HCl и  $HNO_3$ ) и горячей HF:



Золото (Au), платина (Pt), палладий (Pd) также растворяются в царской водке:



## 7.5 Применение металлов и сплавов в конструкционной технике

Применение S-Me ограничено их высокой активностью. Литий применяется в термоядерных реакторах для получения трития ( $^3_1\text{H}$ ). Легирующая добавка Li к алюминиевым сплавам улучшает их прочность и коррозионную стойкость, а к меди – электрическую проводимость. Устойчивость Li в неводных электролитах позволяет создавать химические источники тока (ХИТ) с литиевым анодом, удельная энергия которых особенно при  $t < 0^\circ\text{C}$  в 4-10 раз выше удельной энергии традиционных ХИТ (из-за малой молярной массы Li). Рубидий и цезий легко теряют электроны, поэтому служат материалами фотоэлементов. Бериллий применяется в атомной энергетике как замедлитель нейтронов, вводится в сплавы, повышая их прочность, упругость, твердость. Коррозионной стойкостью (бериллиевые бронзы – Cu-Be с 2,5% Be). Магний образует сплавы: с Al и Zn, магнилий (с Al), МА8 (с Mn и Ce), которые используются в ракетной и авиационной технике. Используются в качестве протекторов при защите от коррозии.

Среди p-Me наибольшее применение находит Al и его соединения, в частности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вследствие высокой прочности, пластичности, электрической проводимости, коррозионной устойчивости и нетоксичности Al находит широкое применение в качестве электрических проводов и конденсаторов, сплавы Al-дюралюминий (Al- 85-90%, Si- 10-14%, Na-0.1%) – применяются как конструкционные материалы в автомобильной, авиационной, космической и др. отраслях промышленности,  $\alpha$ -корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) обладает высокой твердостью используется как абразивный инструмент,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью Cr (III)- рубин или Fe (III) и Ti (IV)- сапфиры используются в квантовых генераторах и являются драгоценными камнями. Олово (Sn) используется для лужения жести в консервной промышленности, его соединения не токсичны, входит в состав сплавов с медью (бронзы), с медью и цинком (латуни) и др. Основная доля свинца (Pb) идет на изготовление аккумуляторов и оболочек кабелей а также для защиты от излучений.

Наиболее широкое применение в конструкционной технике находят d-Me, их соединения и сплавы. Многие из них (Ti, V, Cr, Mn, Zr, W, Mo и др.) используются как легирующие добавки для улучшения сталей (коррозионная стойкость, твердость и ударная вязкость, пластичность, жаропрочность и т.д.). Титан (Ti) и его сплавы применяются в авиационной, судостроительной, космической технике, медицине. В атомных реакторах используется Zr (материал, отражающий нейтроны), гафний (Hf) поглотитель нейтронов. Вольф-

рам (W), молибден (Mo), рений (Re) используются для изготовления катодов электровакуумных приборов и нитей накаливания термодпар и в плазмотронах. Вольфрам (W) служит основой сверхтвердых сплавов. Железо (Fe) в виде чугуна (сплав Fe с C) и стали – основной конструкционный материал в машиностроении и других отраслях промышленности. Сплавы никеля (Ni): нихром (60% Ni, ост. Cr, Fe и др.), алюмель (сплав Ni с Al, Mn, Co, Si) – жаропрочные; монель (65% Ni, ост. Cu и др.) – химически стойкий; пермаллой (78.5% Ni, 21.5%Fe)- магнитные; инвар (сплав Ni 36% с Fe и др. компонентами) не расширяется до 100°C. Платиновые металлы широко используются в качестве катализаторов, анодов электролизеров, контактов электротехнического и радиотехнического оборудования. Сплавы Pt с Rh или Ir применяются в термодпарах. Из меди изготавливают кабели, провода, токопроводящие части электрических аппаратов. Из сплавов меди производят теплообменники, электротехнические приборы (константан, манганин). Серебро и золото применяются для изготовления контактов, монет. Все эти металлы используются для гальванопокрытий: проводящих, специальных, декоративных.

Библиотека БГУИР

## ТЕМА 8. ХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

### 8.1 Элементарные и сложные полупроводники. Особенности химической связи и структуры.

Полупроводники – это простые и сложные вещества с удельным объемным сопротивлением ( $\rho$ ) от  $10^{-3}$  до  $10^{10}$  Ом · см. Отличительной особенностью полупроводников является увеличение проводимости с температурой, что обусловлено особенностями кристаллического строения и характером химической связи. При комнатных температурах п/п не проводят электрический ток. При освещении, нагревании, облучении происходит возбуждение  $\sigma$ -связей с освобождением электронов ( $\bar{e}$ ). Если энергия возбуждения больше ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ), то  $\bar{e}$  перебрасываются в зону проводимости и электрический ток переносится как  $\bar{e}$  в з.п., так и дырками ( $p$ ) в валентной зоне (в.з.) – собственная проводимость. Изменить концентрацию носителей заряда ( $\bar{e}$  и  $p$ ) можно введением донорных (n-тип проводимости) и акцепторных примесей (p-тип проводимости).

К элементарным п/п относятся p-элементы: III гр. – В; IV гр. – С, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn; V гр. – Р (чёрный), As, Sb; VI гр. – S, Se, Te; VII гр. – I.

Особенностью элементарных полупроводников является наличие неполярной ковалентной связи в их кристаллах. При этом структура элементарных полупроводников подчиняется **правилу Юм-Розери** (октетное правило):

$$K.C.=8-n,$$

где К.Ч. – **координационное число**, т.е. число атомов, с которыми связан химическими связями данный атом, принятый за центральный, n-номер группы элемента. Например, для элементарных п/п IV группы ( $n=4$ ) Si, Ge,  $\alpha$ -Sn – К.Ч.=4, форма координационного многогранника – тетраэдр; для п/п V группы ( $n=5$ ) Р, As, Sb – К.Ч.=3, форма координационного многогранника – правильный треугольник и т.д..

Сущность октетного правила Юм-Розери состоит в том, что при образовании кристаллов каждый атом стремится завершить свою восьмиэлектронную конфигурацию. Это ведёт к образованию полностью заполненных s- и p- орбиталей. Вследствие образования ковалентной связи и совместного обладания электронами связи, атом не может получить больше  $\bar{e}$ , чем число его не спаренных  $\bar{e}$ . Отсюда, полные “октеты”, т.е. заполненные s- и p- оболочки могут существовать только у элементов IV – VII групп периодической таблицы (В – исключение из правила). (рис.8.1)

Из элементарных наибольшее практическое применение находят полупроводники IV группы, в частности Si. Полупроводники V и VI групп используются в большей степени для получения сложных полупроводниковых соединений: двойных (бинарных), тройных и более сложных. В зависимости от природы элементов, образующих сложные полупроводники, их выражают общими формулами:

$A^{II}B^{VI}(II-VI)$ , где  $A^{II}(II)$  – Zn, Cd, Hg (элементы побочной подгруппы II группы периодической таблицы).  $B^{VI}(VI)$  – p-элементы VI группы, **халькогены** (S, Se, Te). Эти соединения (ZnS, PbS, CdSe, HgS и др.) получили название халькогенидов или сульфиды, селениды, теллуриды.

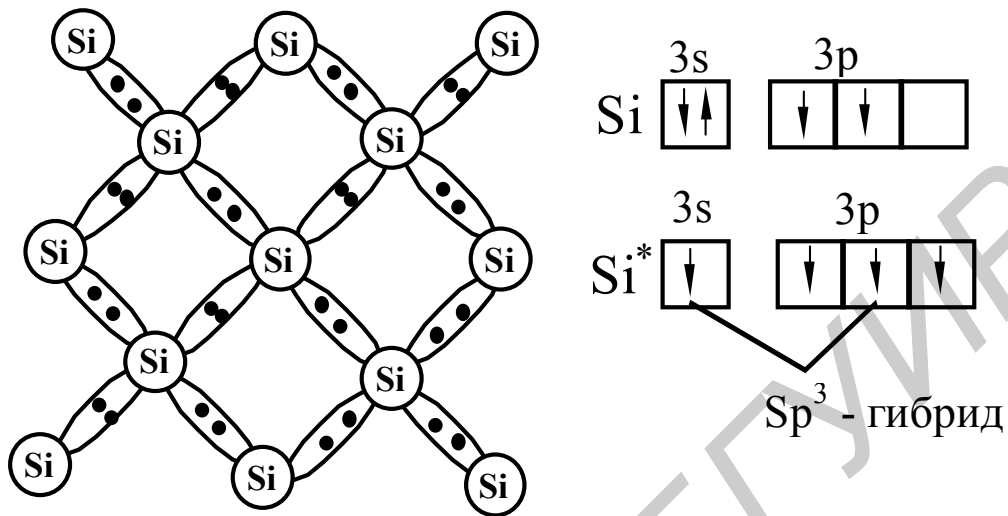


Рис.8.1 Схема образования химических связей в решетке кремния

$A^{III}B^V(III-V)$ , где  $A^{III}(III)$  - p-элементы III группы – Al, In, Ga;  $B^V(V)$  - p-элементы V группы (P, As, Sb): фосфиды, арсениды, антимониды алюминия, индия, галлия (InSb, AlP, GaP и др.).

$A_2^{III}B_3^{VI}(III_2-VI_3)$ , где  $A^{III}(III)$  – Al, In, Ga;  $B^{VI}(VI)$  – S, Se, Te.

Например,  $Al_2S_3$ ,  $In_2Te_3$ ,  $Ga_2Se_3$  и др.

$A^{II}B^V(II-V)$ , где  $A^{II}(II)$  – Zn, Cd;  $B^V(V)$  – Sb,

Например, CdSb, InSb.

$A_2^{II}B^{IV}(II_2-IV)$ , где  $A^{II}(II)$  – Mg;  $B^{IV}(IV)$  – Si, Ge,

Например,  $Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Si$ .

$A^I B^{III} C_2^{VI}(I-III-VI_2)$ , где  $A^I(I)$  – Cu, Ag;  $B^{III}(III)$  – Al, In, Ga;  $C^{VI}(VI)$  – S, Se, Te,

Например,  $AgInS_2$ ,  $CuGaTe_2$ ,  $CuInSe_2$ ,  $AgGaSe_2$  и др.

$A^{II} B^{IV} C_2^V(II-IV-V_2)$ , где  $A^{II}(II)$  – Mg, Zn, Cd;  $B^{IV}(IV)$  – Si, Ge;  $C^V(V)$  – P, As.

Например,  $MgGeP_2$ ,  $ZnGeP_2$  и др.

К сложным полупроводникам также относятся **оксиды некоторых металлов**, например,  $Cu_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Mn_3O_4$  и др.; **интерметаллиды**, например,  $K_3Sb$ ,  $Mg_2Sn$ ,  $Na_2Sn$  и др.

**Основные критерии полупроводимости сложных соединений:**

- в состав соединения должен входить p - элемент IV-VI групп;
- разность относительных электроотрицательностей ( $\Delta\chi$  или  $\Delta\chi$ ) не должна быть больше 1,0 ( $\Delta\chi \leq 1,0$ ), для оксидных п/п не больше 2,0 ( $\Delta\chi \leq 2,0$ ); Иначе, доля ионности связи не должна превышать 25%;
- выполняться правило Мозера – Пирсона;

$$n_e/n_a + v = 8,$$

где  $n_e$ - общее число валентных электронов;  $n_a$ - число атомов р – элементов IV-VI групп в соединении;  $v$  – число химических связей между атомами только р – элементов IV-VI групп.

Рассмотрим полупроводниковое соединение InSb (антимонид индия), (рис.8.2)

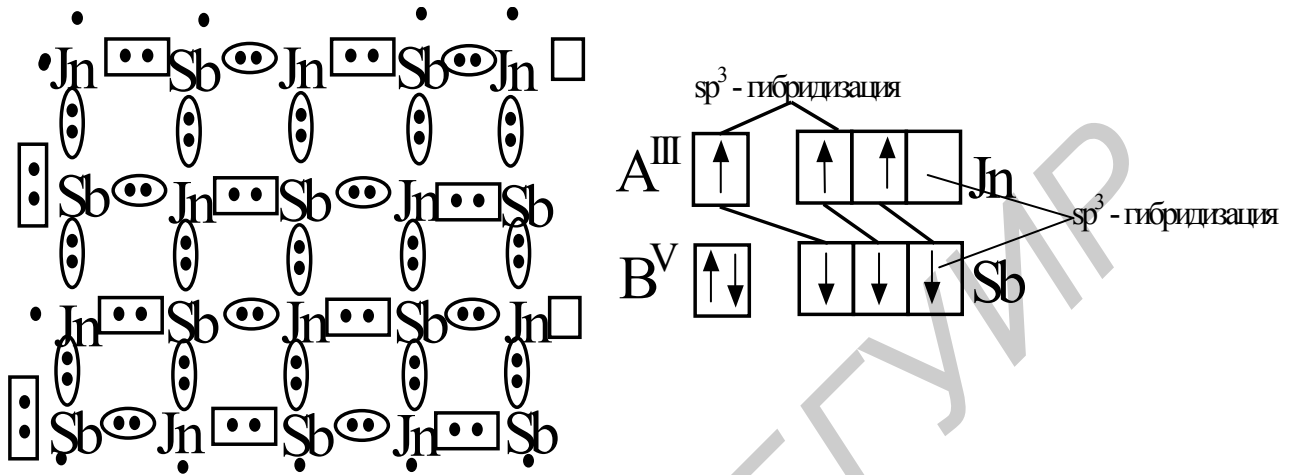


Рис.8.2 Схема образования химических связей в InSb

При образовании связей атом In находится в возбужденном состоянии, имея одну свободную р – орбиталь. Атом Sb в нормальном состоянии имеет валентную двухэлектронную s – орбиталь и наполовину заполненные (по 1e) р – орбитали. Все орбитали, как In, так и Sb находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и образуют между собой четыре химических связи (ковалентные полярные), направленные к вершинам тетраэдра, причем одна связь, имеет донорно-акцепторное происхождение. Таким образом, в структуре InSb атомы Sb между собой не связаны, т.е.  $v=0$ ;  $n_e=3+5=8$ ;  $n_a=1$ ; отсюда

$$\frac{n_e}{n_a} + v = \frac{8}{1} + 0 = 8 - \text{ правило Мозера – Пирсона выполняется.}$$

В соединении CdSb также четыре связи, при этом одна химическая связь между атомами Sb (рис.8.3)

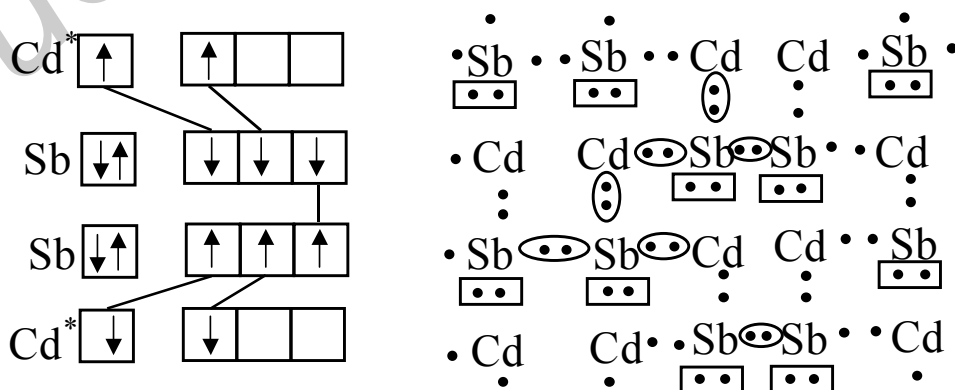


Рис.3 Схема образования химических связей в CdSb

и тогда

$$\frac{n_e}{n_a} + \nu = \frac{7}{1} + 1 = 8$$

Элементарные полупроводники IV группы (Si, Ge,  $\alpha$ -Sn) кристаллизуются в кубической **решетке алмаза**, **элементарная ячейка** – гранецентрированный куб (г.ц.к), в четырех из восьми малых кубов (октантов) которого расположены атомы, связанные тетраэдрически четырьмя связями с другими атомами.

Большинство сложных полупроводниковых соединений ( $A^{III}B^V$ ,  $A^IVB^{III}C_2^{VI}$ ,  $A^{II}B^{VI}$  и др.) также имеют кубическую алмазоподобную структуру сфалерита (цинковой обманки ZnS) или гексагональную структуру вюрцита (ZnS гексагональной модификации).

## 8.2 Физические и химические свойства элементарных полупроводников

Бор (B) – единственный п/п III группы и является перспективным с точки зрения ширины запрещенной зоны (ш.з.з.)  $E_g=1,45\text{эВ}$ . Однако его свойства мало изучены ввиду высокой температуры синтеза ( $t_{\text{пл}}=2175^\circ\text{C}$ ).

В технике применение находят соединения бора: **нитрид бора BN: гексагональный**, его строение аналогично графиту («белый графит»), обладает высокой огнеупорностью ( $t_{\text{пл}}=3000^\circ\text{C}$ ), химически инертен даже при высоких температурах; **кубически BN-** алмазоподобный, называется боразоном или эльбором. По химической инертности и твердости не уступает алмазу, но в отличие от алмаза эти ценные качества сохраняет до  $2000^\circ\text{C}$ . BN кубический – изолятор.

**Карбид бора ( $B_4C$ )<sub>n</sub>** имеет полимерную структуру – химически и термически очень стойкий, твердый, обладает термо – ЭДС.

Углерод (C) встречается в виде четырех аллотропных модификаций: **алмаз, графит, карбин и фуллерен  $C_{60}$** , отвечающих трем типам гибридизации орбиталей –  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ .

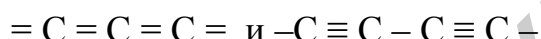
При  $sp^3$  – гибридизации орбиталей образуется кубическая модификация **алмаз** – бесцветные, прозрачные, сильно преломляющие кристаллы, тверже всех найденных в природе веществ, но очень хрупок. Ширина запрещенной зоны  $E_g=5,7\text{эВ}$  – диэлектрик, плотность  $\rho=3,5\text{г/см}^3$ . Химически инертен. Алмаз термодинамически стабильный только при высоких давлениях ( $>1000\text{МПа}$ ) и температурах  $t>3650^\circ\text{C}$ . В отсутствие катализатора искусственные алмазы получают из графита при  $5000^\circ\text{C}$  и давлении  $2100\text{ Мпа}$  (действие ударной волны на графит) или при  $3000^\circ\text{C}$  и давлении  $12500\text{Мпа}$  ( $12\cdot 10^6\text{атм}$ ). Однако переход графит  $\rightarrow$  алмаз кинетически заторможен. Поэтому синтез ведется на катализаторах (Fe, Pt, Ni). Алмазы образуются на поверхности раздела между графитом и расплавленным металлом. Для извлечения алмазов охлажденную массу дробят и обрабатывают смесью кислот, в которой алмазы не растворяются.



При  $sp^2$ -гибридизации образуется модификация **графит**- гексагональная структура, образованная из плоских шестиугольников, расположенных отдельными слоями, связь между которыми осуществляется вандерваальсовыми силами. Имеет меньшую плотность ( $\rho=2,5\text{г/см}^3$ ). Делокализованные  $\pi$ -связи обуславливают высокую электропроводность графита. Это устойчивая при нормальных условиях модификация углерода. Имеет серо – черный цвет и металлический блеск, очень мягок, хорошо проводит тепло. Химически инертен.

Однако алмаз и графит сгорают в чистом кислороде при  $800^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{CO}_2$ .

При  $sp$ -гибридизации образуется **карбин** с разновидностями связей типа:



Это черный порошок, плотность которого ниже, чем у графита, химически активнее графита.

В 1985г появилось сообщение о синтезе сферической структуры углерода – **фуллерена**  $\text{C}_{60}$ , состоящего из 60 атомов углерода, позднее были синтезированы фуллерены  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{84}$  и др. Они представляют собой замкнутые структуры с  $sp^2$ -гибридизацией орбиталей. Негибридизованные  $p$ - $e$  – делокализованы, как и в ароматических соединениях. Форма фуллерена  $\text{C}_{60}$  напоминает форму футбольного мяча, а фуллерена  $\text{C}_{70}$  – форму дыни. Кристаллы фуллеренов можно отнести к молекулярному типу, в них молекулы фуллеренов находятся в узлах кристаллической решетки. В последние годы удалось ввести в сферическую (внутреннюю) сферу фуллерена ионы некоторых металлов. Это весьма перспективный материал для наноэлектроники.

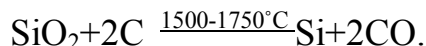
Полупроводниковые свойства алмаза обусловлены наличием примесей и применяются в качестве кристаллических счетчиков  $\gamma$ -квантов и ионизирующих частиц.

Графит используется в п/п технике как вспомогательный материал (тигли, кассеты, лодочки), как проводник применяется в качестве материала электродов, как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

Из соединений углерода в конструкционной технике наибольшее значение имеют **карбиды**: **SiC –карборунд** (кубической и гексагональной структуры): **чистый диэлектрик**, с примесями – **высокотемпературный полупроводник** ( $E_g=1,5-3,5\text{эВ}$ ). SiC очень твердый, тугоплавкий, износостойкий, химически и термически устойчив. Используется как футеровочный материал, в качестве нагревательных стержней и т.д.

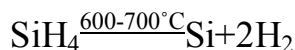
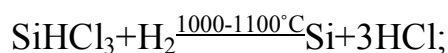
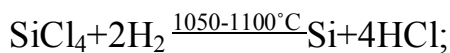
**Кремний** (Si) – в земной коре 27,6 мас.%, уступает только  $\text{O}_2$ . Находится только в связанном состоянии:  $\text{SiO}_2$  (кремнезем или кварцевый песок); сложные минералы (полевые шпаты, слюды, каолиниты).

Технический Si получают восстановлением кремнезема коксом в электропечах.



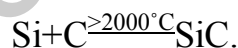
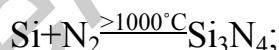
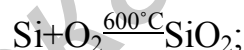
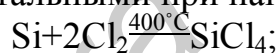
Чистота технического Si – 93-99%. Особо чистый Si получают переводом Si технического в легколетучие соединения, которые легко очищаются

перегонкой, ректификацией, глубоким охлаждением. Очищенные тетрахлорид кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) и трихлорсилан ( $\text{SiHCl}_3$ ) восстанавливают очищенным  $\text{H}_2$  или термически разлагают:

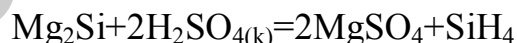


Полученный Si является поликристаллическим. Монокристаллический спектрально чистый Si получают бестигельной зонной плавкой в вакууме или в среде инертного газа. С помощью ВЧ – индуктора в вертикально установленном стержне Si создается расплавленная зона, которая не растекается благодаря силам поверхностного натяжения Si жидкого. Расплавленная зона многократно с определенной скоростью перемещается в одном и том же направлении. Выращенный монокристалл Si- темно – серые, очень блестящие кристаллы чистотой 99, 9999999%. Удельный вес  $\rho=2,32\text{г/см}^3$ , ширина запрещенной зоны  $E_g=1,12\text{эВ}$ ,  $t_{\text{пл}}=1412^\circ\text{C}$ .

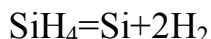
**Химические свойства Si.** Из элементарных окислителей на холоду взаимодействует только с F, с остальными при нагревании:



Si с  $\text{H}_2$  не взаимодействует, моносилан  $\text{SiH}_4$  получают по реакции (без доступа воздуха)

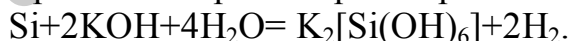


$\text{SiH}_4$ - бесцветный газ, устойчив до  $400^\circ\text{C}$ , выше которой разлагается,  $t_{\text{крист}}=-185^\circ\text{C}$ . С воздухом образует взрывчатую смесь. При  $600^\circ\text{C}$  разлагается в вакууме

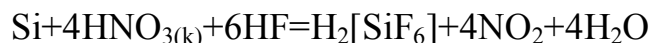


и используется для осаждения кремния на подложки.

Кремний энергично растворяется в растворах щелочей



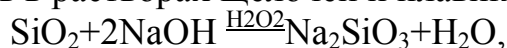
В кислотах пассивируются и растворяется лишь в смеси  $\text{HNO}_{3(\text{k})}$  и плавиковой кислоты HF



Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  (кремнезем) имеет несколько модификаций, из которых наиболее распространен кварц ( $\beta(\alpha)$ - кварц). Аморфный кварц – основа минералов: **халцедона, опала, агата.**

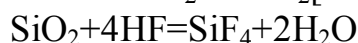
Кристаллический  $\text{SiO}_2$  представляет собой гигантскую полимерную молекулу  $[\text{SiO}_2]_n$ , в которой каждый атом Si связан тетраэдрически с четырьмя атомами O, а каждый атом O осуществляет мостиковую трехцентровую

связь, являясь общим угловым атомом для двух тетраэдров. Наряду с обычными  $\sigma$ -связями между атомами Si и O возникают еще делокализованные  $\pi$ -связи, образующиеся по донорно – акцепторному механизму за счет свободных d-орбиталей атомов Si и неподеленных 2p-электронных пар атомов кислорода. Это обуславливает свойства SiO<sub>2</sub>: высокая твердость,  $t_{\text{пл}}=1723^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}}=2950^{\circ}\text{C}$  и высокая химическая стойкость по отношению ко многим реагентам. Растворяется лишь в растворах щелочей и плавиковой кислоте:



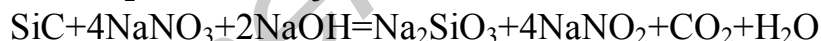
Где Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>- метасиликат натрия или силикатное стекло.

В разбавленных растворах образуются комплексные соединения

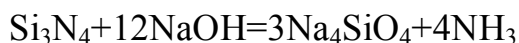


Отсутствие взаимодействия с HF Si и растворимость SiO<sub>2</sub> используется в технологии изготовления полупроводниковых приборов при вытравливании «окошек» SiO<sub>2</sub> для легирования кремниевых пластин и создания p – n – переходов.

Из соединений Si в технике находят применение карбид кремния SiC (карборунд), алмазоподобной кубической структуры и гексагональной модификации. В чистом виде алмазоподобный SiC - диэлектрик, с примесями – полупроводник ( $E_g=1,5-3,5\text{эВ}$ ). Обладает высокой температурой плавления ( $t_{\text{пл}}=2830^{\circ}\text{C}$ ), по твердости уступает лишь алмазу. Химически стоек, растворяется лишь в смеси HF и HNO<sub>3</sub>, при сплавлении со щелочами в присутствии сильных окислителей O<sub>2</sub> или NaNO<sub>3</sub>.

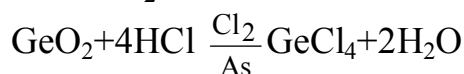


Большой химической устойчивостью и жаропрочностью обладает нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- белый порошок,  $t_{\text{пл}}=1900^{\circ}\text{C}$ . Чистый Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- диэлектрик, с примесями высокотемпературный полупроводник ( $E_g=3,9\text{эВ}$ ). Может быть получен в виде пленок (диэлектрические слои на Si). До 1000<sup>o</sup>C на него не действуют O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и водяной пар. Не растворяется в щелочах и кислотах. Только горячая концентрированная HF и расплавы щелочей медленно разлагают Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

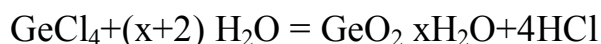


**Германий (Ge)** – содержание в земной коре  $7 \cdot 10^{-4}$  мас. %, больше чем Pb, Sn, Ag, однако чрезвычайно рассеян. Входит в состав различных солей (сульфосолей), железных руд и др.

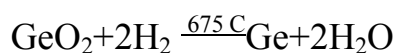
Получают Ge из концентратов, содержащих GeO<sub>2</sub>, который подвергают обработке в HCl (конц.) в потоке Cl<sub>2</sub>



Тетрахлорид очищают от примесей (соединений As) и подвергают гидролизу



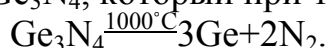
Восстанавливают в графитовых контейнерах очищенным H<sub>2</sub>



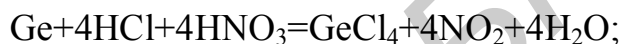
Поликристаллический Ge (тёмносерый порошок) подвергают переплавке для получения монокристаллического полупроводниковой чистоты, который значительно дешевле полупроводникового Si и некоторые приборы проще и выгоднее делать из Ge.

По внешнему виду очень похоже на Si, однако более чем в 2 раза тяжелее Si ( $\rho_{\text{Ge}}=5,33\text{г/см}^3$ )  $t_{\text{пл}}=940^\circ\text{C}$ ,  $E_g=0,74\text{эВ}$ . Кристаллизуется в решётке алмаза.

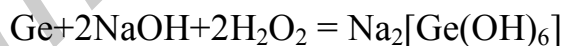
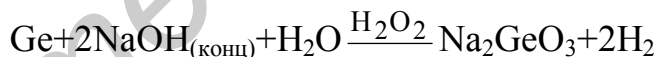
При комнатных условиях устойчив к действию воздуха, воды, растворов щелочей и кислот (HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). В атмосфере сухого воздуха покрывается тонким слоем (~20Å) GeO<sub>2</sub>, хотя внешне почти не изменяется. Начинает заметно окисляться O<sub>2</sub> при 500°C. С азотом взаимодействует при 750°C с образованием нитрида германия Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, который при 1000°C разлагается.



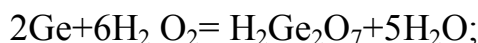
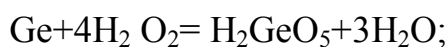
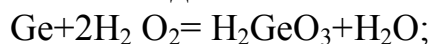
Германий растворяется в концентрированной (горячей) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в смеси соляной и концентрированной азотной; а также в смеси азотной и плавиковой кислот:



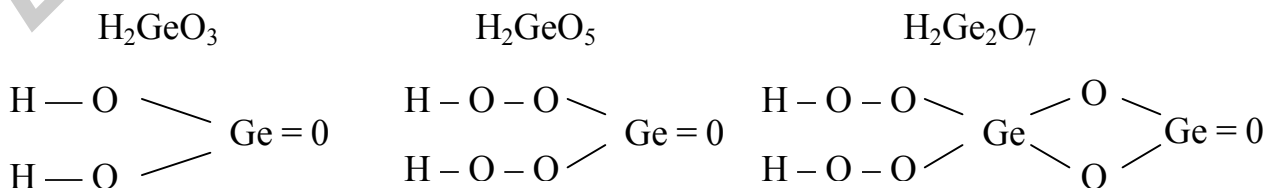
Растворяется в щелочах только в присутствии пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



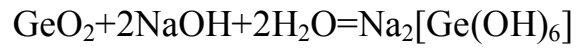
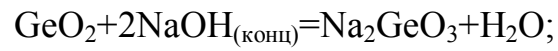
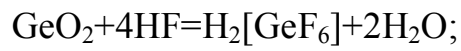
В отличие от Si германий хорошо окисляется в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с образованием германиевых кислот и надкислот



Во всех кислотах германий находится в степени окисления +4, что следует из их структурных формул



При 500°C германий окисляется до GeO<sub>2</sub>, который в кислотах растворяется с трудом, но хорошо в щелочах



$\text{GeO}_2$  кубической модификации плохо реализуется, а гексагональной модификации растворим в воде, поэтому диоксид германия не используется для пассивации поверхности германия.

Библиотека БГУИР

## Вопросы для тестового контроля знаний.

### Тема «Электродные потенциалы. Гальванические элементы»

Выберите один правильный ответ из приведенных или закончите утверждение

1. Электрохимические процессы – это ...
  - а) гомогенные окислительно-восстановительные реакции (ОВР), идущие под действием электрической энергии;
  - б) гомогенные ОВР, идущие с возникновением тока;
  - в) гетерогенные ОВР, идущие на границе раздела электрод – электролит с выделением или поглощением электрической энергии;
2. Какие электроды относятся к активным?
  - а) из любого металла;
  - б) из любого проводящего материала;
  - в) из любого металла, кроме благородного;
  - г) из графита.
3. Какие электроды называются электродами 1 – ого рода?
  - а) газовые электроды;
  - б) инертные электроды;
  - в) только металлические электроды, обратимые относительно своих ионов в электролите;
  - г) металлические и газовые электроды, обратимые относительно собственных ионов в электролите;
4. Какое условие отвечает самопроизвольному протеканию электрохимической реакции?
  - а)  $\varphi_{\text{ок}} < \varphi_{\text{восст}}$
  - б)  $\varphi_{\text{ан}} > \varphi_{\text{кат}}$
  - в)  $\varphi_{\text{кат}} > \varphi_{\text{ан}}$
5. При какой концентрации ионов металла в растворе электролита потенциал металлического электрода равен стандартному
  - а) меньше 1 моль/л
  - б) больше 1 моль/л
  - в) нельзя определить
  - г) равной 1 моль/л
6. При каком значении рН потенциал водородного электрода минимальный ?
  - а) рН=0
  - б) рН=1
  - в) рН=14
  - г) рН=7
7. Чему равен потенциал никелевого электрода в 0.01М растворе NiSO<sub>4</sub>?
  - а) -0.31
  - б) -0.25
  - в) -0.19
  - г) +0.19

8. При каком значении pH потенциал кислородного электрода максимальный?

- а) pH=14
- б) pH=7
- в) pH=0
- г) pH=1

9. Какой схеме гальванического элемента соответствует токообразующее уравнение электрохимической реакции:  $\text{Ni} + \text{Pb}^{2+} = \text{Ni}^{2+} + \text{Pb}$

- а)  $\text{Ni}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2//\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}$
- б)  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2//\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$
- в)  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2//\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}$
- г)  $\text{Ni}/\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}/\text{Pb}$

10. Из каких пар приведенных металлов следует составить гальванический элемент, чтобы его ЭДС была максимальной?

- а) Zn и Cu
- б) Mg и Ag
- в) Cr и Ag
- г) Mg и Cu

11. Какая из приведенных схем отвечает концентрационному гальваническому элементу с водородными электродами?

- а)  $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{HNO}_2 // \text{HNO}_3 / \text{H}_2, \text{Pt}$   
1M      1M
- б)  $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}_2\text{O} // \text{ZnSO}_4 / \text{H}_2, \text{Pt}$   
1M
- в)  $\text{Zn} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Cu}$   
1M
- г)  $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{HCl} // \text{NaOH} / \text{O}_2, \text{Pt}$   
1M      1M

12. В каком из приведенных ниже гальванических элементов будет иметь место химическая поляризация?

- а)  $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 // \text{CuSO}_4 / \text{Cu}$
- б)  $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4 // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$
- в)  $\text{Ni} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Cu}$
- г)  $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{HCl} // \text{NaOH} / \text{O}_2, \text{Pt}$

## Вопросы для тестового контроля знаний

### Тема: «Электролиз»

Выберите один правильный ответ из приведенных:

- В какой последовательности восстанавливаются на катоде ионы металлов при электролизе раствора, содержащего  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ?
  - $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$
  - $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$
  - $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$
- Какие из приведенных ниже ионов будут окисляться на инертном аноде и в какой последовательности при электролизе водных растворов их солей?
  - $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$
  - $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$
  - $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$
  - $\text{OH}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Cl}^-$
- При электролизе водных растворов каких из приведенных электролитов можно одновременно получить  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  на инертных электродах?
  - $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{HCl}$
  - $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
  - $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$
  - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KCl}$
- При электролизе каких из приведенных ниже растворов электролитов их pH изменится (электроды инертные)?
  - $\text{NaCl}$ , pH увеличится в анолите
  - $\text{CuSO}_4$ , pH увеличится в католите
  - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH увеличится в католите и уменьшится в анолите
  - $\text{NaF}$ , pH не изменится
- Какие процессы будут протекать на инертных электродах при электролизе раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (pH=7)?
  - К:  $2\text{K}^+ + 2\text{e} = 2\text{K}$ ; А:  $2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
  - К:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ; А:  $2\text{OH}^- - 2\text{e} = 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - К:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ; А:  $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$
  - К:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ; А:  $2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- Какие процессы будут протекать на стальном (Fe) катоде и медном аноде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  (pH<7)
  - К:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Cu}$ ; А:  $\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$
  - К:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ; А:  $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$
  - К:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ ; А:  $\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$
  - К:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Cu}$ ; А:  $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$
- Какие из приведенных формул правильно выражают математическую запись законов Фарадея:



- а)  $m = k \Delta Q$ ;  $V^\circ = k V_3^\circ Q$ ;  
 б)  $m = \frac{k}{F} I \tau$  Вт;  $V^\circ = \frac{k}{F} I \tau$  Вт;  
 в)  $m = \frac{\Delta}{F} Q$  Вт;  $V^\circ = \frac{V_2}{F} Q$  Вт

8. Какой газ и его объем (н.у.) выделится на аноде, если при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$  на катоде выделилось 3,2г металла (Вт=100%). Какое количество электричества прошло через электролит?

- а)  $V^0 \text{O}_2 = 5,6$ л;  $Q = 1$ F  
 б)  $V^0 \text{O}_2 = 0,56$ л;  $Q = 0,1$ F  
 в)  $V^0 \text{O}_2 = 1,12$ л;  $Q = 0,1$ F  
 г)  $V^0 \text{O}_2 = 11,2$ л;  $Q = 1$ F

9. Какие процессы идут на инертных электродах при электролизе расплава  $\text{CaH}_2$ ?

- а) К:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ; А:  $\text{Ca}^{2-} - 2\text{e} = \text{Ca}$   
 б) К:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ; А:  $\text{Ca}^{-2}\text{e} = \text{Ca}^{2+}$   
 в) К:  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$ ; А:  $2\text{H}^- - 2\text{e} = \text{H}_2$

10. Сколько времени (в часах) нужно пропускать ток, силой 2,68А, чтобы при электролизе воды получить 112л (н.у.)  $\text{H}_2$  (Вт=100). Какой объем получится кислорода?

- а) 1 час; 112л  $\text{O}_2$   
 б) 10 часов; 56л  $\text{O}_2$   
 в) 10 часов; 112л  $\text{O}_2$   
 г) 1 час; 56л  $\text{O}_2$

## Вопросы для тестового контроля знаний

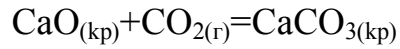
### Тема: «II-ой закон термодинамики. Направленность процессов»

Выберите один правильный ответ из приведенных:

1. Какое из приведенных ниже уравнений выражает уравнение, объединяющее I и II законы термодинамики
  - а)  $\delta Q/T = du + \Sigma \delta A$
  - б)  $TdS = du + PdV$
  - в)  $TdS = du + PdV + \delta A_m'$
  - г)  $\delta Q/T = dS$
2. Какой физический смысл энтропии?
  - а) мера тепловой энергии системы;
  - б) мера беспорядка в системе и связанной энергии;
  - в) мера свободной энергии системы
3. В каких термодинамических системах изменение энтропии является единственным критерием направленности процесса
  - а) в открытых;
  - б) в изолированных;
  - в) в закрытых
4. В каких из приведенных ниже реакций энтропия системы уменьшается?
  - а)  $\text{CaCO}_{3(\text{кр})} = \text{CaO}_{(\text{кр})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ ;
  - б)  $\text{Zn}_{(\text{кр})} + 2\text{HCl}_{(\text{р-р})} = \text{ZnCl}_{2(\text{р-р})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$
  - в)  $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ ;
  - г)  $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{COCl}_{2(\text{г})}$ ;
5. Какое из приведенных ниже соотношений определяет самопроизвольность протекания изобарно – изотермических процессов?
  - а)  $\Delta S > 0$ ;
  - б)  $\Delta G < 0$ ;
  - в)  $\Delta H < 0$ ;
  - г)  $T\Delta S > 0$
5. При каких соотношениях энтальпийного и энтропийного факторов процессы протекают при любых температурах?
  - а)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S < 0$ ;
  - б)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S > 0$ ;
  - в)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S > 0$ ;
  - г)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S < 0$ ;
6. В каком направлении будет протекать ниже приведенная реакция при ст.у?  
$$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{кр})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$$
, если  
$$\Delta H^\circ_{298(\text{х.р})} = +96,76 \text{ кДж};$$
$$\Delta S^\circ_{298(\text{х.р})} = +141,28 \text{ Дж/К}.$$

- а) в прямом;
- б) находится в равновесии;
- в) в обратном;
- г) определить нельзя

8. Каковы знаки  $\Delta S$  и  $\Delta H$  самопроизвольно протекающей реакции?



- а)  $\Delta S < 0$ ;  $\Delta H < 0$ ;
- б)  $\Delta S > 0$ ;  $\Delta H > 0$ ;
- в)  $\Delta S = 0$ ;  $\Delta H < 0$ ;
- г)  $\Delta S > 0$ ;  $\Delta H = 0$ ;

9. Какая из приведенных ниже формул является правильной записью уравнения изотермы Вант – Гоффа?

- а)  $\Delta G = RT \ln K_c$
- б)  $\Delta G = -RT \ln K_p$
- в)  $\Delta G = -5,69 T \lg K_c$
- г)  $\Delta G = 2,3 RT \ln K_p$

10. Какое из приведенных ниже уравнений отвечает математической записи уравнения изобары химической реакции?

а)  $\ln k = \ln A - E_a / RT$

б)  $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}$

в)  $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}$

г)  $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$

**Вопросы для тестового контроля знаний.**

**Тема: «Энергетика процессов . I-ый закон термодинамики»**

Выберите один правильный ответ из приведенных:

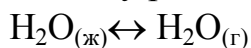
1. Какие термодинамические системы называются закрытыми?
  - а) отсутствует обмен энергией с окружающей средой;
  - б) отсутствует обмен и энергией и веществом;
  - г) обменивается и энергией и веществом
2. Какие условия отвечают протеканию изобарно – изотермических процессов?
  - а)  $V = \text{const}; T = \text{const};$
  - б)  $P = \text{const}; V = \text{const};$
  - в)  $P = \text{const}; T = \text{const};$
3. Какое из приведенных ниже уравнений выражает математическую запись 1 – ого закона термодинамики для изобарно – изотермического процесса?
  - а)  $Q = \Delta U + P\Delta V;$
  - б)  $Q = \Delta U + \Sigma A_M';$
  - в)  $Q = \Delta H + P\Delta V + \Sigma A_M';$
  - г)  $Q = \Delta U + P\Delta V + \Sigma A_M'$
4. Какое из приведенных ниже соотношений определяет протекание экзотермического процесса при  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ?
  - а)  $\Delta U < 0$
  - б)  $\Delta H < 0$
  - в)  $\Delta H = 0$
  - г)  $\Delta U > 0$
5. Какая формула отражает взаимосвязь тепловых эффектов изобарно – и изохорно – изотермических процессов?
  - а)  $\Delta U = \Delta H - Q;$
  - б)  $\Delta H = \Delta U - P\Delta V;$
  - в)  $\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT;$

г)  $\Delta H = \Delta U + A_m'$

6. Для каких термодинамических систем  $\Delta H = \Delta U$ ?

- а) для гомогенных;
- б) для гетерогенных;
- в) для конденсированных;
- г) для газовых

7. Чему равен тепловой эффект испарения 10 моль  $H_2O$  ( $P = \text{const}$ )



- а)  $\Delta H = -44$  кДж;
- б)  $\Delta H = +440$  кДж;
- в)  $\Delta H = -440$  кДж;
- г)  $\Delta H = \Delta U = +44$  кДж

7. Какая из приведенных ниже формул определяет зависимость теплового эффекта процесса ( $P = \text{const}$ ) от температуры?

- а)  $\Delta U_T = Q_{298} + \Delta C_v T$ ;
- б)  $\Delta H_T = \Delta U_{298} + \Delta C_v (T - 298)$ ;
- в)  $\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p 10^{-3} T$ ;
- г)  $\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p 10^{-3} (T - 298)$

Библиотека БГУИР

## Вопросы для тестового контроля знаний

### Тема: «Химическая кинетика и равновесие»

Выберите один правильный ответ из приведенных или закончите утверждение:

1. Скорость гомогенной химической реакции . . . . .
  - а) равна произведению концентраций взаимодействующих веществ;
  - б) прямо пропорциональна концентрации взаимодействующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам;
  - в) прямо пропорциональна произведению концентраций взаимодействующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам
2. От каких факторов зависит численное значение константы скорости?
  - а) только от природы веществ и катализатора;
  - б) от природы веществ и их концентрации;
  - в) от температуры и давления;
  - г) от природы веществ, температуры и катализатора
3. Какая из приведенных ниже систем является гетерогенной?
  - а)  $\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ ;
  - б)  $\text{C}_{(\text{тп})} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ ;
  - в)  $\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ;
  - г)  $\text{NaOH}_{(\text{р-р})} + \text{HCl}_{(\text{р-р})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{NaCl}_{(\text{р-р})}$
4. От каких факторов зависит скорость гетерогенной химической реакции?
  - а) от природы веществ и их количества;
  - б) от природы веществ, концентрации, давления, температуры, величины поверхности взаимодействия и катализатора.
  - в) от внешних параметров, катализатора и величины поверхности взаимодействия;

г) от природы веществ, температуры и давления;

5. Во сколько раз изменится скорость реакции  $C_{(rp)} + 2H_2 \rightarrow CH_4$  при уменьшении объема системы в два раза?

а) не изменится;

б) уменьшится в два раза;

г) увеличится в 4 раза;

д) увеличится в 2 раза

6. Чему равен температурный коэффициент реакции  $\gamma$  некоторой реакции, если при повышении температуры на  $40^\circ$  скорость реакции увеличилась в 16 раз?

а) 4;

б) 2;

в) 16;

г) 8

7. Какое утверждение справедливо при установлении равновесия

а) концентрации исходных веществ равны концентрациям полученных;

б) скорости прямой и обратной реакции равны;

в) отсутствие процессов в системе

8. Какое из приведенных выражений для константы равновесия ( $K_c$ ) будет правильным для системы  $Fe_2O_{3(kp)} + 3H_2 \leftrightarrow 2Fe_{(kp)} + 3H_2O_{(r)}$

а)  $K_c = \frac{C_{H_2O}^3}{C_{H_2}^3}$

б)  $K_c = \frac{C_{Fe}^2 \cdot C_{H_2O}^3}{C_{Fe_2O_3} \cdot C_{H_2}^3}$

в)  $K_c = \frac{C_{H_2}^3}{C_{H_2O}^3}$

9. Как можно изменить численное значение константы равновесия?

а) изменить температуру;

б) изменить давление;

в) изменить концентрацию веществ;

г) ввести катализатор;

10. Куда сместится равновесие (влево или вправо) в системе  $C_{(кр)} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$  при уменьшении давления?

а) вправо;

б) не изменится;

в) влево;

г) нельзя определить

11. Как нужно изменить условия в равновесной системе

$Fe_2O_{3(кр)} + 3H_2 \leftrightarrow 2Fe_{(кр)} + 3H_2O_{(г)} + \Delta H$ , чтобы равновесие сместить вправо?

а) повысить давление и температуру;

б) повысить температуру и концентрацию  $H_2$ ;

в) понизить температуру и концентрацию  $H_2O$ ;

г) отводить продукты реакции и ввести катализатор

12. Куда сместится равновесие в системе  $CO_{2(г)} + H_{2(г)} \leftrightarrow CO_{(г)} + H_2O_{(г)}$ , если повысить одновременно давление в системе в 2 раза и температуру на  $10^\circ$ ,  $\bar{\gamma} = 2$ , а  $\bar{\gamma} = 3$

а) вправо;

б) влево;

в) не изменится;

г) нельзя определить

13. Каков знак  $\Delta H_{х.р.}$ , если при повышении температуры константа равновесия уменьшается?

а)  $\Delta H > 0$ ;

б)  $\Delta H < 0$ ;

в)  $\Delta H = 0$ ;

г) нельзя определить.



## Вопросы для тестового контроля знаний.

### Тема «Коррозия металлов и методы защиты от коррозии»

Выберите один правильный ответ из приведенных или закончите утверждение

1. Электрохимическая коррозия – это . . . . .

- а) сопряженный анодно-катодный процесс, протекающий под действием электрического тока;
- б) самопроизвольный процесс анодного окисления металла с катодным восстановлением окислителя окружающей среды;
- в) самопроизвольный процесс разрушения металла под воздействием окислителя окружающей среды;
- г) окисление металла вследствие возникновения электрического тока.

2. Назовите термодинамические и электрохимические условия протекания электрохимической коррозии

- а)  $\Delta G = 0$ ; ЭДС  $> 0$
- б)  $\Delta G < 0$ ;  $\varphi_k < \varphi_a < 0$
- в)  $\Delta G > 0$ ; ЭДС  $> 0$
- г)  $\Delta G < 0$ ;  $\varphi_a < \varphi_k$

3. Какие процессы протекают при коррозии Zn в растворе NaCl (pH=7) с водородной деполяризацией?

- а) А:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ ; К:  $2H^+ + 2e = H_2$ ;
- б) А:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ ; К:  $Zn^{2+} + 2e = Zn$ ;
- в) А:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ ; К:  $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ .

4. Какие процессы протекают при атмосферной коррозии Fe?

- а) А:  $Fe - 2e = Fe^{2+}$ ; К:  $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ ;
- б) А:  $Fe - 3e = Fe^{3+}$ ; К:  $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ ;
- в) А:  $Fe - 2e = Fe^{2+}$ ; К:  $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ .

5. Чему равен потенциал катода при коррозии Cu с кислородной деполяризацией в среде с pH=0?

- а) 0;
- б) 0.41;
- в) 1.23;
- г) 0.82.

6. Какая среда является наиболее опасной для стальных изделий

- а) pH=7;
- б) pH=0;
- в) pH=14.

7. Какой из приведенных металлов можно использовать в качестве анодного покрытия для Fe?

- а) Ni;
- б) Zn;
- в) Cu;
- г) Sn.

8. Какие процессы протекают при нарушении целостности луженой меди в среде с pH=0?

- а) А:  $\text{Cu}-2\text{e}=\text{Cu}^{2+}$ ; К:  $2\text{H}^{+}+2\text{e}=\text{H}_2$
- б) А:  $\text{Sn}-2\text{e}=\text{Sn}^{2+}$ ; К:  $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}=4\text{OH}^-$ ;
- в) А:  $\text{Cu}-2\text{e}=\text{Cu}^{2+}$ ; К:  $\text{O}_2+4\text{H}^{+}+4\text{e}=2\text{H}_2\text{O}$ ;
- г) А:  $\text{Sn}-2\text{e}=\text{Sn}^{2+}$ ; К:  $2\text{H}^{+}+2\text{e}=\text{H}_2$ .

9. Какие процессы протекают при протекторной (Mg) защите стальных конструкций в растворе NaCl (pH=7)

- а) А:  $\text{Mg}-2\text{e}=\text{Mg}^{2+}$ ; К:  $\text{Fe}^{2+}+2\text{e}=\text{Fe}$ ;
- б) А:  $\text{Fe}-2\text{e}=\text{Fe}^{2+}$ ; К:  $2\text{H}^{+}+2\text{e}=\text{H}_2$ ;
- в) А:  $\text{Mg}-2\text{e}=\text{Mg}^{2+}$ ; К:  $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}=\text{H}_2+2\text{OH}^-$ ;
- г) А:  $\text{Mg}-2\text{e}=\text{Mg}^{2+}$ ; К:  $\text{Mg}^{2+}+2\text{e}=\text{Mg}$ .

10. Какие процессы протекают при катодной (электро-) защите цинковых изделий в растворе NaCl (pH=7)

- а) А:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$ ; К:  $2\text{Na}^{+} + 2\text{e} = 2\text{Na}$ ;
- б) А:  $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^{+}$ ; К:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ;
- в) А:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$ ; К:  $2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2$ ;
- г) А:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$ ; К:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .

## Вопросы для тестового контроля знаний.

### Тема “Общие химические свойства металлов.”

Выберите один правильный ответ из приведенных

1. Какая энергия характеризует активность нейтральных атомов металлических элементов?
  - а) энергия средства к электрону
  - б) энергия ионизации
  - в) энергия гидратации
2. Каков характер химической связи и величины координационных чисел в структуре металлических кристаллов?
  - а) ковалентная полярная; К.Ч.=4; 6;
  - б) ковалентная локализованная; К.Ч.=6; 8;
  - в) ковалентная нелокализованная; К.Ч.=8; 12;
  - г) ковалентная неполярная; К.Ч.=6; 8.
3. Какие из приведенных групп металлических элементов относятся к р-семейству?
  - а) Be, Al, Pb, Cu
  - б) Al, In, Sn, Pb
  - в) Zn, Cd, Cu, Ba
  - г) Be, Mg, Al, Zn
4. Какие из приведенных ниже групп оксидов проявляют амфотерные свойства?
  - а) BaO, BeO, CaO, ZnO
  - б) ZnO, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>O
  - в) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - г) CrO, SnO, PbO, CuO
5. Какие из приведенных реакций возможны?
  - а)  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \rightarrow$
  - б)  $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \rightarrow$
  - в)  $\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \rightarrow$
  - г)  $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \rightarrow$
6. Какие из приведенных ниже групп металлов взаимодействуют с растворами щелочей? Что является окислителем?
  - а) Cu, Zn, Mg. Окислители ионы OH<sup>-</sup>
  - б) Ca, Mg, Sn. Окислители-молекулы H<sub>2</sub>O
  - в) Al, Zn, Sn. Окислители-ионы H<sup>+</sup> из H<sub>2</sub>O
  - г) Cr, Mn, Pb. Окислители-ионы OH<sup>-</sup>
7. Какие реакции возможны?
  - а)  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - б)  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow$
  - в)  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow$
  - г)  $\text{Cu} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
8. Какие из приведенных ниже групп металлов пассивируются в растворах концентрированных HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

а) Cu, Zn, Al

б) Pb, Sn, Al

в) Fe, Al, Cr

г) Mg, Ti, Cr

9. Какой кислоты потребуется больше для окисления одного и того же количества меди?

а)  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightarrow$

б)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{к}) \rightarrow$

в)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{р}) \rightarrow$

Библиотека БГУИР

## Вопросы для тестового контроля знаний.

### Тема «Коррозия металлов и методы защиты от коррозии»

Выберите один правильный ответ из приведенных или закончите утверждение

1. Электрохимическая коррозия – это . . .
  - а) сопряженный анодно-катодный процесс, протекающий под действием электрического тока;
  - б) самопроизвольный процесс анодного окисления металла с катодным восстановлением окислителя окружающей среды;
  - в) самопроизвольный процесс разрушения металла под воздействием окислителя окружающей среды;
  - г) окисление металла вследствие возникновения электрического тока.
2. Назовите термодинамические и электрохимические условия протекания электрохимической коррозии
  - а)  $\Delta G = 0$ ; ЭДС  $> 0$
  - б)  $\Delta G < 0$ ;  $\varphi_k < \varphi_a < 0$
  - в)  $\Delta G > 0$ ; ЭДС  $> 0$
  - г)  $\Delta G < 0$ ;  $\varphi_a < \varphi_k$
3. Какие процессы протекают при коррозии Zn в растворе NaCl ( pH=7 ) с водородной деполяризацией?
  - а) А:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ ; К:  $2H^+ + 2e = H_2$ ;
  - б) А:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ ; К:  $Zn^{2+} + 2e = Zn$ ;
  - в) А:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ ; К:  $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ .
4. Какие процессы протекают при атмосферной коррозии Fe?
  - а) А:  $Fe - 2e = Fe^{2+}$ ; К:  $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ ;
  - б) А:  $Fe - 3e = Fe^{3+}$ ; К:  $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ ;
  - в) А:  $Fe - 2e = Fe^{2+}$ ; К:  $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ .
5. Чему равен потенциал катода при коррозии Cu с кислородной деполяризацией в среде с pH=0?
  - а) 0;
  - б) 0.41;
  - в) 1.23;
  - г) 0.82.

6.Какая среда является наиболее опасной для стальных изделий

а) pH=7;

б) pH=0;

в) pH=14.

7.Какой из приведенных металлов можно использовать в качестве анодного покрытия для Fe?

а) Ni;

б) Zn;

в) Cu;

г) Sn.

8.Какие процессы протекают при нарушении целостности луженой меди в среде с pH=0?

а) А:  $\text{Cu}-2\text{e}=\text{Cu}^{2+}$ ; К:  $2\text{H}^{+}+2\text{e}=\text{H}_2$

б) А:  $\text{Sn}-2\text{e}=\text{Sn}^{2+}$ ; К:  $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}=4\text{OH}^{-}$ ;

в) А:  $\text{Cu}-2\text{e}=\text{Cu}^{2+}$ ; К:  $\text{O}_2+4\text{H}^{+}+4\text{e}=2\text{H}_2\text{O}$ ;

г) А:  $\text{Sn}-2\text{e}=\text{Sn}^{2+}$ ; К:  $2\text{H}^{+}+2\text{e}=\text{H}_2$ .

9.Какие процессы протекают при протекторной (Mg) защите стальных конструкций в растворе NaCl (pH=7)

а) А:  $\text{Mg}-2\text{e}=\text{Mg}^{2+}$ ; К:  $\text{Fe}^{2+}+2\text{e}=\text{Fe}$ ;

б) А:  $\text{Fe}-2\text{e}=\text{Fe}^{2+}$ ; К:  $2\text{H}^{+}+2\text{e}=\text{H}_2$ ;

в) А:  $\text{Mg}-2\text{e}=\text{Mg}^{2+}$ ; К:  $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}=\text{H}_2+2\text{OH}^{-}$ ;

г) А:  $\text{Mg}-2\text{e}=\text{Mg}^{2+}$ ; К:  $\text{Mg}^{2+}+2\text{e}=\text{Mg}$ .

10.Какие процессы протекают при катодной (электро-) защите цинковых изделий в растворе NaCl (pH=7)

а) А:  $2\text{Cl}^{-}-2\text{e}=\text{Cl}_2$ ; К:  $2\text{Na}^{+}+2\text{e}=2\text{Na}$ ;

б) А:  $2\text{H}_2\text{O}-2\text{e}=\frac{1}{2}\text{O}_2+2\text{H}^{+}$ ; К:  $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}=\text{H}_2+2\text{OH}^{-}$ ;

в) А:  $2\text{Cl}^{-}-2\text{e}=\text{Cl}_2$ ; К:  $2\text{H}^{+}+2\text{e}=\text{H}_2$ ;

г) А:  $2\text{Cl}^{-}-2\text{e}=\text{Cl}_2$ ; К:  $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}=\text{H}_2+2\text{OH}^{-}$ .

## Вопросы для тестового контроля знаний.

### Тема «Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты от коррозии»

Выберите один правильный ответ из приведенных

1. Что называется электрохимической коррозией металлов?
  - а) процесс разрушения металлов под воздействием тока;
  - б) окисление металлов под воздействием окислителей окружающей среды;
  - в) самопроизвольный процесс окисления металлов под воздействием газов;
  - г) самопроизвольный процесс окисления металла в среде электролита.
2. Какие термодинамические и электрохимические условия протекания коррозии?
  - а)  $\Delta H < 0$ ;  $\varepsilon > 0$
  - б)  $\Delta S < 0$ ;  $\varphi_k > \varphi_a$
  - в)  $\Delta G < 0$ ;  $\varepsilon > 0$
  - г)  $\Delta G > 0$ ;  $\varphi_a > \varphi_k$
3. Какие процессы протекают при электрохимической коррозии меди в кислой среде ( $\text{pH}=2$ ) с доступом  $\text{O}_2$ ?
  - а) А:  $\text{H}_2 - 2\text{e} = 2\text{H}^+$ ; К:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$
  - б) А:  $\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$ ; К:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$
  - в) А:  $\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$ ; К:  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{OH}^-$
  - г) А:  $\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$ ; К:  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$
4. Какой катодный процесс происходит при электрохимической коррозии стального оборудования в условиях кислой почвы ( $\text{pH}=5$ ) и доступе  $\text{O}_2$ ?
  - а)  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$
  - б)  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$
  - в)  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}^0$
  - г)  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$
5. При каком значении  $\text{pH}$  среды возможна коррозия никелевых изделий с водородной деполяризацией?
  - а)  $\text{pH}=7$ ;
  - б)  $\text{pH}=2$ ;
  - в)  $\text{pH}=14$ ;
  - г)  $\text{pH}=5$

6. При каком значении pH среды возможна коррозия серебряных контактов с кислородной деполяризацией?

- а) pH=7;
- б) pH=3;
- в) pH=14;
- г) pH=10

7. Какое из приведенных защитных покрытий на стальном изделии является анодным?

- а) никелевое
- б) оловянное
- в) хромовое
- г) медное

8. Какие процессы будут протекать при нарушении целостности луженого стального изделия в атмосферных условиях (pH=7)?

- а) А:  $\text{Fe}-2\text{e}=\text{Fe}^{2+}$ ;      К:  $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}=\text{H}_2+2\text{OH}^-$
- б) А:  $\text{Fe}-2\text{e}=\text{Fe}^{2+}$ ;      К:  $\text{Sn}^{2+}+2\text{e}=\text{Sn}$
- в) А:  $\text{Sn}-2\text{e}=\text{Sn}^{2+}$ ;      К:  $\text{Fe}^{2+}+2\text{e}=\text{Fe}$
- г) А:  $\text{Fe}-2\text{e}=\text{Fe}^{2+}$       К:  $\frac{1}{2}\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}=2\text{OH}^-$

9. Какие процессы будут протекать при катодной защите (электрозащите) свинцового кабеля в условиях щелочной почвы (pH=10) при доступе  $\text{O}_2$ ?

- а) А:  $\text{Pb}-2\text{e}=\text{Pb}^{2+}$ ;      К:  $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}=\text{H}_2+2\text{OH}^-$
- б) А:  $4\text{OH}^- -4\text{e}=\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}$ ;      К:  $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}=4\text{OH}^-$
- в) А:  $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}=\text{O}_2+4\text{H}^+$ ;      К:  $2\text{Pb}^{2+}+4\text{e}=2\text{Pb}$
- г) А:  $\text{Pb}-2\text{e}=\text{Pb}^{2+}$       К:  $\text{Pb}^{2+}+2\text{e}=\text{Pb}$

10. Какая среда является наиболее опасной для медных изделий?

- а) кислая ( $0 \leq \text{pH} \leq 3$ ) без доступа  $\text{O}_2$
- б) нейтральная (pH=7) при доступе  $\text{O}_2$
- в) щелочная ( $7 \leq \text{pH} \leq 14$ ) без доступа  $\text{O}_2$

11. Какой из приведенных металлов служит лучшим протектором для стального оборудования?

- а) Zn
- б) Ni
- в) Mg
- г) Cr



## ЛИТЕРАТУРА

### 1. Основная литература

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000.
2. Краткий курс физической химии / Под ред. С.Н. Кондратьева. М.: Высш. шк., 1978.
3. Фролов В.В. Химия. М.: Высш. шк., 1975, 1979, 1986.
4. Глинка Н.В. Общая химия / Под ред. В.А. Рабиновича. Л.: Химия, 1983.
5. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М.: Высш. шк., 1989.
6. Химия. Программа, методические указания и контрольные задания для студентов первого курса заочной формы обучения. Мн., БГУИР, 2002.

### 2. Учебно–методические пособия

1. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Лабораторный практикум по курсу “Химия” для студентов первого курса дневной, вечерней и заочной форм обучения. Мн.: БГУИР, 2002.
2. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Методическое пособие к решению задач по курсу “Химия”. Раздел “Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления” для студентов всех специальностей заочного факультета БГУИР. Мн., БГУИР, 2001г.
3. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу “Физическая химия”. Раздел “Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления”. Мн., БГУИР, 1995.