



**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Технологический факультет

Кафедра: «Химия»

Составитель: старший преподаватель Тарасова Т.А.

ЭЛЕКТРОННОЕ УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ХИМИИ

**Направления подготовки: 110800.62 Агроинженерия
190600.62 Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов
140400.62 Электроэнергетика и электротехника
280100.62 Строительство**

Благовещенск 2014

Учебное пособие «Курс лекций по химии» составлено в соответствии с рабочей программой дисциплины «Химия» для направлений подготовки:

110800.62 Агроинженерия
190600.62 Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов
140400.62 Электроэнергетика и электротехника
280100.62 Строительство

Системные требования:

Операционная система: MS Windows 95/98/ME/2000/XP;
Процессор: Pentium II/ Celeron – с частотой 300 МГц;
Оперативная память: 64 – 128 МВ;
Видеоплата и монитор: Super VGA с разрешением не менее 800x600 точек;
Объем свободного места на жестком диске 512 МВ;
Дисковод для компакт-дисков (CD-ROM)/ или дисков DVD-ROM 2-х и выше;
Клавиатура, мышь;
Adobe Reader или Foxit Reader.

Основные понятия и законы химии

План

1. Основные понятия
2. Количественные соотношения в химии
3. Стехиометрические законы
4. Газовые законы
5. Задачи

1. Основные понятия

Химия изучает свойства веществ в зависимости от состава, строения и внешних условий.

Вещество – форма материи, состоящая из частиц, имеющих массу покоя и постоянные физические свойства при определенных условиях.

Система – совокупность тел, находящихся между собой во взаимодействии, которая фактически или мысленно выделяется из окружающей среды.

Молекула - наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию, сохраняющая его химические свойства, состоящая из одинаковых или разных атомов.

Атом – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая его химические свойства, состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, образующих электронные облака.

Классификация неорганических веществ

ПРОСТЫЕ			
МЕТАЛЛЫ	АМФОЛИТЫ	АЭРОГЕНЫ	НЕМЕТАЛЛЫ
Li, K, Na, Cu, Ag, Fe	Be, Cr, Zn, Al, Ga, Ge, Sn, Pb	He, Ne, Kr, Ar, Xe, Rn	S, H ₂ , Cl ₂ , O ₂ , F ₂ , P, C, Se, N ₂ , Si

СЛОЖНЫЕ				
ОКСИДЫ	ГИДРОКСИДЫ	СОЛИ	КИСЛОТЫ	БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Основные Na_2O , CuO амфотерные Al_2O_3 , ZnO кислотные N_2O_5 , SO_3 несолеобразующие NO , CO	растворимые KOH , NaOH нерастворимые (амфотерные) Zn(OH)_2 , Al(OH)_3	нормальные (средние) NaCl , K_2CO_3 кислые NaHCO_3 основные ZnOHCl двойные $\text{KAl(SO}_4)_2$	бескислородные HCl , H_2S кислородсодержащие H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SiO_3	KBr , CuS , CaH_2 , Na_3N , Be_2C , H_2O_2 Li_4Si ,

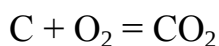
Химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. *Степень окисления* – условный заряд, приписываемый атому, исходя из положения, что электроны отдаются или принимаются.

Химическая формула – совокупность символов, отражающих качественный и количественный состав молекулы вещества.

Химическая реакция – превращение одних веществ в другие. Вещества, вступающие в реакцию – реагенты, образующиеся в результате реакции – продукты. При химических процессах происходит: обмен атомами между разными веществами; разрушение одних веществ и образование других; перераспределение электронной плотности между атомами или отдача и присоединение электронов.

Классификация химических реакций

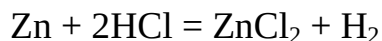
1. Реакция соединения



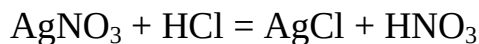
2. Реакция разложения



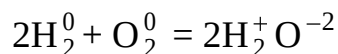
3. Реакция замещения



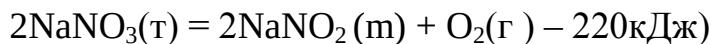
4. Реакция обмена



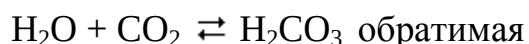
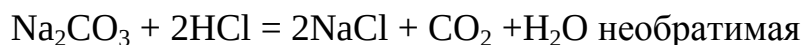
5. Окислительно-восстановительная реакция



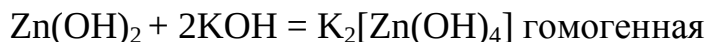
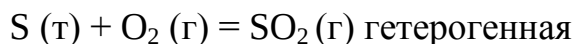
6. Термохимическая реакция



7. Обратимы и необратимые реакции



8. Гомогенные и гетерогенные реакции



9. Каталитические и некаталитические реакции

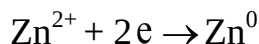


10. Электрохимические реакции

Электролиз



Электродная реакция



Химическое уравнение – способ написания, дающий представление о проходящих в процессе реакции качественных и количественных изменениях.

Виды уравнений

РЕАГЕНТЫ = ПРОДУКТЫ	
$aA + bB = cC + dD$	
ВИД УРАВНЕНИЯ	ПРИМЕР
Молекулярное	$4\text{NaOH} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
Молекулярное (в растворе)	$\text{NaOH}(\text{разб}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{конц}) = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Полное ионное	$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$
Схема	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

2. Количественные соотношения в химии

Валентность – способность атома химического элемента образовывать химические связи с другими атомами (или число атомов водорода, связанных с атомом элемента).

Например: Н – валентность I, О – валентность II



Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать, быть каким – либо другим образом равнозначной одному катиону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества является эквивалентом, называется фактором эквивалентности. Это безмерная величина, обозначаемая $f_{\text{экв}}$. Фактор эквивалентности определяется по формуле:

$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{z},$$

где z - эквивалентное число, показывающее, сколько эквивалентов содержится в одной формульной частице вещества.

Для химических элементов эквивалентное число равно заряду (степени окисления) элемента. Для сложных веществ равно произведению заряда (степени окисления) на число функциональных групп (для кислот - на число ионов водорода, для оснований на число гидроксид-ионов, для солей и оксидов на число катионов).

Например: NH_3 Э(N) = $\frac{1}{3}$ моль, HCl Э(Cl) = $\frac{1}{1} = 1$ моль, H_2O Э(O) = $\frac{1}{2}$ моль

Масса одного эквивалента выражается в граммах, называется его эквивалентной массой $M(\frac{1}{z}(x))$.

$$M(\frac{1}{z}(x)) = f_{\text{экв}} \cdot M$$

Определение эквивалентов и эквивалентных масс сложных соединений

Класс соединения	Формула	Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}$	Эквивалент $\mathcal{E}$, моль	Молярная масса M , г/моль	Молярная масса эквивалента $M_{\text{ф}}$, г/моль
Оксид	SO_2	$\frac{1}{4}$	0,25	64	16
Гидроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\frac{1}{3}$	0,33	78	29
Кислота	H_3PO_4		0,33	98	32,66
Соль	Na_2CO_3	$\frac{1}{2}$	0,50	106	53

Моль – это количество вещества, которое содержит столько определенных структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и др.), сколько атомов содержится в 12г углерода ^{12}C . Массу одного моля вещества называют *молярной*. Молярная масса численно совпадает с массами атомов и молекул, выраженных в атомных единицах массы. Обозначается молярная масса M и выражается в г/моль, кг/моль, мг/моль.

Относительная атомная масса показывает во сколько раз масса атома элемента тяжелее $\frac{1}{12}$ массы атома углерода ^{12}C .

Относительная молекулярная масса (M_r) – это молярная масса соединения, отнесенная к $\frac{1}{12}$ молярной массы атома углерода (безразмерная величина).

Например: $M(\text{H}_2) = 1 \cdot 2 = 2$ г/моль

$M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$ г/моль

Между массой, количеством вещества и молярной массой существует

соотношение: $M = \frac{m}{\nu}$

Абсолютная атомная масса находится по формулам: $m = \frac{A_r}{N_A}$

где m – масса атома, N_A – постоянная Авогадро, A_r – относительная атомная масса.

$$m = 1,67 \cdot 10^{-24} \cdot A_r$$

где m – масса атома, A_r – относительная атомная масса.

3. Стехиометрические законы

ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА: Соотношения между массами элементов, входящих в состав данного соединения, постоянны и не зависят от способа получения этих соединений.

ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ: Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ: Вещества взаимодействуют между собой в массовых количествах, пропорциональных их эквивалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{f_1}}{M_{f_2}},$$

где m_1 и m_2 – массы веществ, M_{f_1} и M_{f_2} – эквивалентные массы веществ.

ЗАКОН АВОГАДРО: В равных объёмах различных газов, измеренных при одинаковых температуре и давлении, содержится одинаковое число молекул. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (N_A – число Авогадро).

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА:

1. Равное число молекул разных газов при одинаковых условиях занимает равный объем.
2. Моль любого газообразного вещества при н.у. занимает объем 22,4 литра.
3. Относительная плотность газа – отношение молярной массы исследуемого газа к молярной массе газа, относительно которого производится сравнение.

$$D = \frac{M_1}{M_2}; D_{H_2} = \frac{M}{2}; D_{\text{возд}} = \frac{M}{29}$$

4. Газовые законы

ЗАКОН БОЙЛЯ – МАРИОТТА: При постоянной температуре производимое данной массой газа давление обратно пропорционально объёму газа.

$$PV = \text{const} \text{ или } \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}.$$

ЗАКОНЫ ГЕЙ-ЛЮССАКА: При постоянном давлении объём газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре.

$$\frac{V}{T} = \text{const} \text{ или } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

ЗАКОН ШАРЛЯ: При постоянном объёме давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре.

$$\frac{P}{T} = \text{const} \text{ или } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Уравнение газового состояния: $\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}.$

Уравнение состояния идеального газа Клапейрона–Менделеева:

$$PV = \frac{mRT}{M},$$

где R- универсальная газовая постоянная; m-масса (кг);

M-молярная масса (кг/моль);

T- абсолютная температура (K);

P- давление (Па);

V-объём (м³).

ЗАДАЧИ

Задача 1. Сколько молей щелочи содержится в гидроксиде натрия массой 80 г?

Дано:

$$m(\text{NaOH}) = 80 \text{ г}$$

$$\nu(\text{NaOH}) = ?$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

Решение

$$\nu = \frac{m}{M} ; \quad \nu(\text{NaOH}) = \frac{80 \text{ г/моль}}{40 \text{ г}} = 2 \text{ моль}$$

Ответ: 2 моль

Задача 2. При сгорании двухвалентного металла массой 4 г образуется 10 г оксида металла. Вычислить молярную массу эквивалента металла и его атомную массу. Назовите металл.

Дано:

$$m(\text{MeO}) = 10 \text{ г}$$

$$m(\text{Me}) = 4 \text{ г}$$

$$V(\text{Me}) = 2$$

$$M(f(\text{Me})) = ?$$

$$A_r(\text{Me}) = ?$$

Решение:

Математическое выражение закона эквивалентов

$$\frac{m(1)}{m(2)} = \frac{M(f(1))}{M(f(2))} \quad \text{Отсюда: } M(f(\text{Me})) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M(f(\text{O}))}{m(\text{O})}$$

$$1) M(f(\text{O})) = M\left(\frac{1}{2} \text{O}\right) = 16 \cdot \frac{1}{2} = 8 \text{ г/моль}$$

$$2) m(\text{Me}) = m(\text{MeO}) - m(\text{O}) = 10 - 4 = 6 \text{ г}$$

$$3) M(f(\text{Me})) = \frac{4 \text{ г} \cdot 8 \text{ г/моль}}{6 \text{ г}} = 5,3 \text{ г/моль}$$

$$4) M(f(\text{Me})) = M\left(\frac{1}{Z} \cdot X\right) \Rightarrow$$

$$M(\text{Me}) = M(f(\text{Me})) \cdot V(\text{Me}) = 5,3 \text{ г/моль} \cdot 2 = 10,6 \text{ г/моль}$$

$A_r(\text{Be}) = 10,6$. Такую атомную массу имеет бериллий.

Ответ: Металл бериллий.

Задача 3. Какой объем в литрах займут 0,2 г водорода при нормальных условиях?

Дано:

Решение:

$$\underline{m(\text{H}_2) = 0,2 \text{ г (н.у.)}}$$

$$V_0(\text{H}_2) = ?$$

$$M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$$

$$V_M = 22,4 \text{ л}$$

Ответ: 2,24 л

$$1. \quad \nu = \frac{m}{M} \quad \nu(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ моль}$$

$$2. \quad \nu = \frac{V_0}{V_M} \Rightarrow V_0(\text{H}_2) = \nu(\text{H}_2) \cdot V_M = 0,1 \cdot 22,4 = 2,24 \text{ л}$$

Задача 4. Неизвестное вещество массой 1,215 г, будучи переведенным в газообразное состояние при температуре 300 К и давлении $0,99 \cdot 10^5$ Па, занимает объем 375 мл. Определите его молярную массу.

Дано:

Решение:

$$m(\text{газа}) = 1,215 \text{ г}$$

$$T = 300 \text{ К}$$

$$P = 0,99 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$\underline{V(\text{газа}) = 375 \text{ мл}}$$

$$M(\text{газа}) = ?$$

1. По уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M} \cdot RT$$

$$M(\text{газа}) = \frac{1,215 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}}{0,99 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 375 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3} =$$

$$= 8,15 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль} = 0,0815 \text{ кг/моль} = 81,5 \text{ г/моль}$$

Ответ: $M(\text{газа}) = 81,5 \text{ г/моль}$

Строение атома

План

1. Историческая справка
2. Модели атома
3. Квантово-механическая модель атома
4. Многоэлектронные атомы
5. Задачи

1. Историческая справка

- 6-2 вв. до н.э. Демокрит, Эпикур, Лукреций – идея об атомном строении.
- 18 век. Теория Дальтона – атомы неделимы, не могут быть созданы и уничтожены.
- 30 г. 18 в. М. Фарадей – установил, что электричество существует в виде отдельных единичных зарядов.
- 1869 г. Д.И. Менделеев – Периодический закон и периодическая система химических элементов.
- 1885 г. Бальмер вывел опытным путем соотношение между длинами волн в спектре испускания атома водорода.
- 1889 г. А.Г. Столетов – явление фотоэффекта.
- 1895 г. В. Рентген – рентгеновское излучение.
- 1896 г. А. Беккерель открыл явление естественной радиоактивности.
- 1899-1903 гг. Э. Резерфорд установил природу $\alpha\beta$ лучей.
- 1902 г. В. Кельвин – гипотеза об атоме как статистической равновесной системе. М. Планк предположил, что излучение и поглощение энергии происходит конечными порциями (квантами).
- 1904 г. Дж. Томсон – усовершенствовал модель атома. Электроны двигаются быстро и согласовано внутри атома.
- 1907-1916 гг. А. Эйнштейн – теория относительности.
- 1911 г. Э. Резерфорд – открытие протона, планетарная модель атома.
- 1913 г. Н. Бор - математическая модель атома.
- 1915 г. Зоммерфельд – модель атома (эллиптические орбиты). Закон Мозли.
- 1925-1926 гг. Создание квантовой механики.
- 1933 г. Чедвик – открытие нейтрона.

2. Модели атома

Модель Э. Резерфорда (планетарная) 1911 г.

- В центре атома положительно заряженное ядро, занимает небольшое пространство.
 - Положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в ядре.
 - Вокруг ядра вращаются электроны, их число равно положительному заряду ядра. Электроны вращаются по круговым и эллиптическим орбитам.
- Недостаток теории – противоречила классической электродинамике.

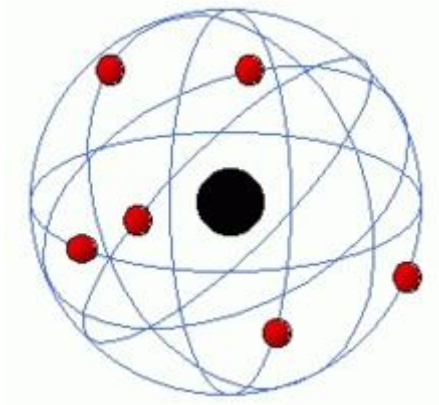


Рисунок 1. Планетарная модель атома

Модель Бора (математическая) 1913 г.

- Электрон может вращаться вокруг ядра по строго определенным (стационарным) круговым орбитам. Радиус и скорость электрона связаны соотношением:

$$mvr = nh,$$

где m – масса электрона

v - скорость

r – радиус орбиты

n - номер орбиты

h - постоянная Планка ($1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

- при движении по стационарным орбитам электрон не излучает и не поглощает энергии. Излучение или поглощение энергии определяется переходом электрона с одной стационарной орбиты на другую.

$$\Delta E = h\nu$$

где ν - частота излучения

$h = 2\pi h$ ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Радиус «боровской» орбиты атома водорода

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot n^2 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ см}$$

Скорость движения электрона

$$V_n = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n} = 2,19 \cdot 10^6 \text{ м/с (2190 км/с)}$$

Энергия электрона

$$E_n = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} = 13,6 \text{ эВ (1312 кДж/моль)}$$

где $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$

$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$

$m = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$

$\pi = 3,14$

$n = 1, 2, 3 \dots$

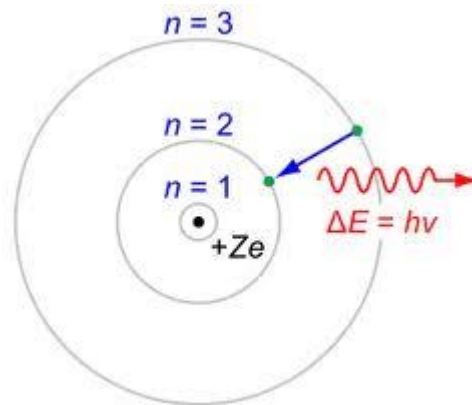


Рисунок 2. Модель атома Бора

Бор рассчитал частоты линий спектра атома водорода, которые согласовались с экспериментальными значениями. Но для других атомов теория не давала удовлетворительных результатов. Модель объяснила природу и количественно описала линейчатые спектры атомов. Свойства сложных атомов она не могла интерпретировать только на качественном уровне, не объясняла образование химической связи.

3. Квантово-механическая модель атома

- Электроны имеют двойственную (корпускулярно-волновую) природу. Длина волны электрона и его скорость связаны **соотношением де Бройля**:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где λ – длина волны частицы,

m – масса,

h – постоянная Планка.

- Для электронов невозможно одновременно точно измерить координату и скорость. (**Принцип неопределенности Гейзенберга**).
- Электрон в атоме не движется по определенным траекториям, а может находиться в любой части околоядерного пространства. Пространство вокруг ядра называется **орбиталью**.
- Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов (**нуклонов**). Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов соответствует массовому числу. ${}^A_Z\text{Э}$, где

A – атомная масса элемента;

Э – символ элемента;

Z – порядковый номер элемента.

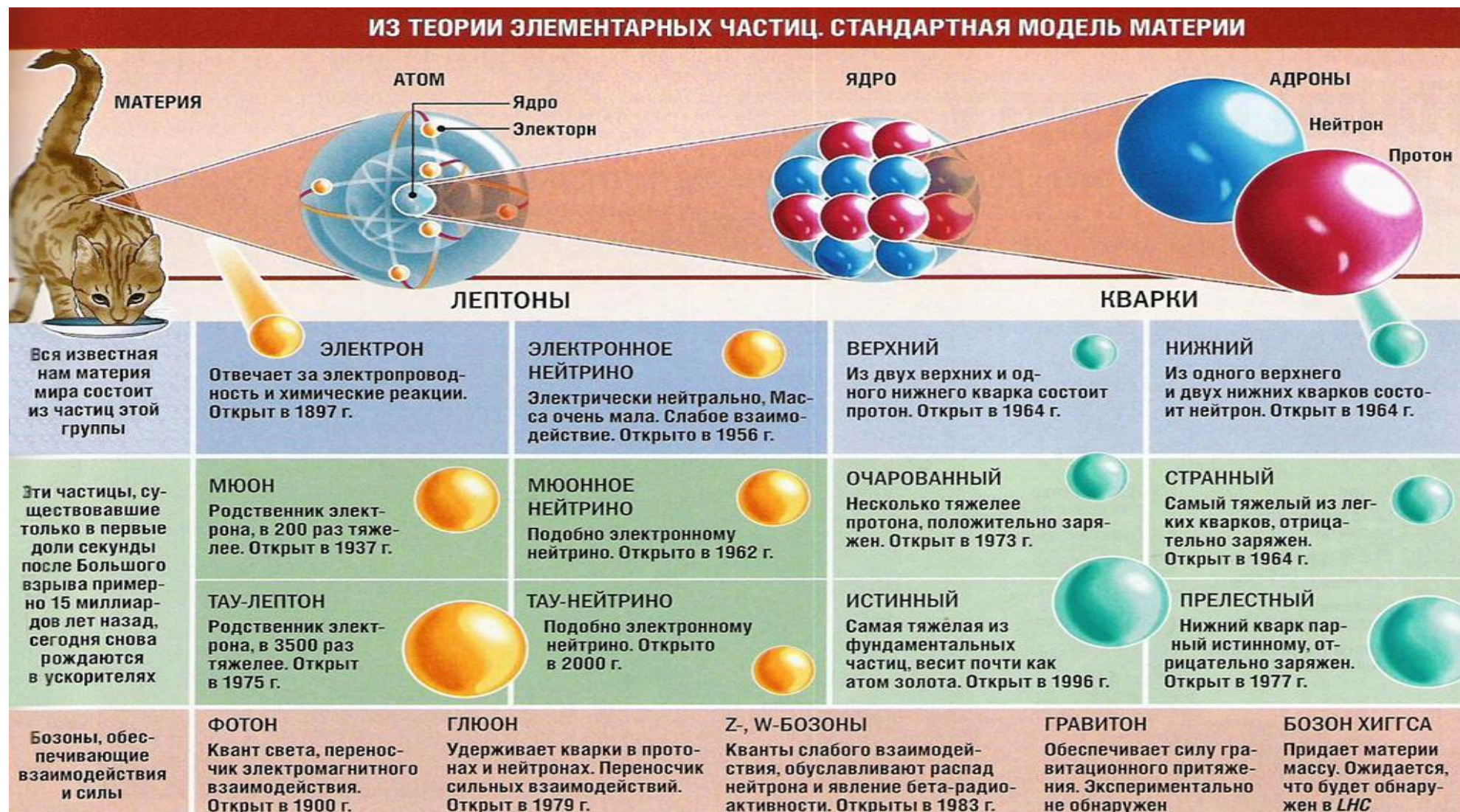


Рисунок 3. Квантово-механическая модель атома водорода

Атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра, но разными массовыми числами, называются **изотопами**. Например: ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ и ${}^{37}_{17}\text{Cl}$.

Атомы, имеющие одинаковые массовые числа, но разное количество протонов в ядре, называются **изобарами**. Например: ${}^{40}_{17}\text{K}$ и ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.

Так выглядит современная модель материи (по материалам журнала «GEO»)



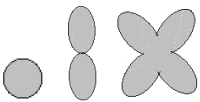
Приближенные размеры диаметра ядра атома 10^{-13} – 10^{-12} см и диаметра атома 10^{-8} .

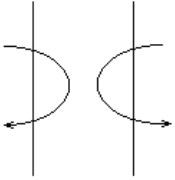
Свойства частиц атома

Название частиц	Обозначения	Масса покоя		Заряд	
		Абсолют. (кг)	Относит.	Абсолют. (кг)	Относит.
Электрон	$\bar{e}$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0	$1,602 \cdot 10^{-19}$	-1
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1	$1,602 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1	0	0

Вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается четырьмя **квантовыми числами**: главным (n), орбитальным (l), магнитным (m_l), спиновым (m_s). Количество электронов на энергетическом уровне определяется по формуле $2n^2$. Количество энергетических подуровней определяется по формуле $2l+1$. Количество электронов на подуровне определяется по формуле $2(2l+1)$.

Характеристика квантовых чисел

Название квантовых чисел	Обозначения	Вид	Принимаемые значения	Определение
Главное	N	K L M N O P Q	1 2 3 4 5 6 7	Характеризует энергетические уровни электронов в электромагнитном поле ядра. Размер электронного уровня.
Орбитальное	ℓ	s p d f 	0 1 2 3 от 0 до (n-1)	Характеризует энергетическое состояние, электрона форму электронных облаков.

Магнитное	m_l	P_x, P_y, P_z	$-1, 0, +1$	Характеризует пространственную ориентацию электронных облаков относительно друг друга
Спиновое	m_s		$+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	Характеризует спин, собственный момент импульса электрона. Проекция спина на ось Z.

Совокупность значений магнитного квантового числа и спинового квантового числа определяет атомную орбиталь. **Атомная орбиталь** – волновая функция электрона в атоме, описывающая пространственное распределение электрона. **Атомная орбиталь** – это ограниченная область пространства, внутри которой вероятность нахождения электрона 90%.

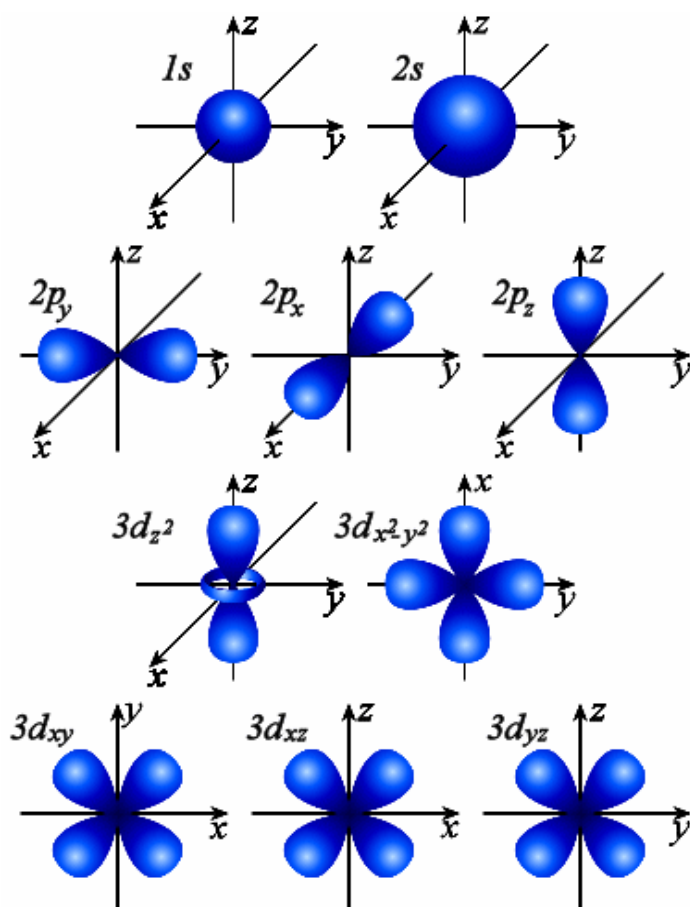


Рисунок 4. Формы атомных орбиталей и расположение в пространстве

Распределение электронов по уровням и подуровням

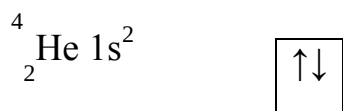
n	l	Обозначение	m_l	Число орбиталей	m_s	Макс. число электронов	
						На подуровне	На уровне
1	0	1s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	2
2	0	2s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	8
	1	2p	-1, 0, 1	3	$\pm \frac{1}{2}$	6	
3	0	3s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	18
	1	3p	-1, 0, 1	3	$\pm \frac{1}{2}$	6	
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5	$\pm \frac{1}{2}$	10	
4	0	4s	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2	32
	1	4p	-1, 0, 1	3	$\pm \frac{1}{2}$	6	
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5	$\pm \frac{1}{2}$	10	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	$\pm \frac{1}{2}$	14	

4. Многоэлектронные атомы

Заполнение электронных орбиталей многоэлектронных атомов определяется некоторыми закономерностями.

ПРИНЦИП ПАУЛИ: В атоме не может быть двух электронов, для которых одинаковы значения всех четырёх квантовых чисел. Следовательно, на одной орбитали, описываемой квантовыми числами n , l , m_l , может находиться не более двух электронов, отличающихся ориентацией спина.

Например:

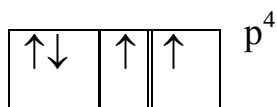


Для первого электрона квантовые числа: главное – 1, орбитальное – s, магнитное – P_x , спиновое $+\frac{1}{2}$.

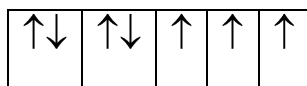
Для второго электрона квантовые числа: главное – 1, орбитальное – s, магнитное – P_x , спиновое $-\frac{1}{2}$.

ПРАВИЛО ХУНДА: Электроны при данных значениях главного и орбитального квантовых чисел стремятся расположиться так, чтобы суммарный спин был максимальным. Это значит, что в пределах данного подуровня электроны заполняют максимальное количество орбиталей.

Например:



d^7



В зависимости от того, какое состояние заполняется очередным электроном, отличающим данный элемент от предыдущего в периодической системе, все элементы делят на s-p-d-f – семейства.

s – I A, II A

p – III A-VIII A

d – элементы побочных подгрупп I B-VIII B

f – лантаноиды и актиноиды.

ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕЙ ЭНЕРГИИ (ПРАВИЛО КЛЕЧКОВСКОГО):

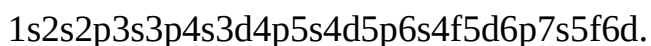
Последовательность размещения электронов по уровням и подуровням атома должна соответствовать наименьшей энергии электрона и атома в целом.:

При увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного квантового и орбитального квантового чисел ($n+l$) к орбиталям с большим значением этой суммы, при одинаковых значениях суммы ($n+l$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа.

Например:	3d	4p	4d	5s
	$n = 3$	$n = 4$	$n = 4$	$n = 5$
	$l = 2$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 0$
	$n + l = 5$	$n + l = 5$	$n + l = 6$	$n + l = 5$

Заполнение происходит в следующем порядке: 3d 4p 5s 4d.

Последовательность заполнения подуровней имеет вид:



Составление электронной формулы

необходимо знать:

- количество электронов в атоме (порядковый номер);
- какие в атоме есть орбитали и их ёмкость;
- порядок заполнения орбиталей (правило Клечковского).

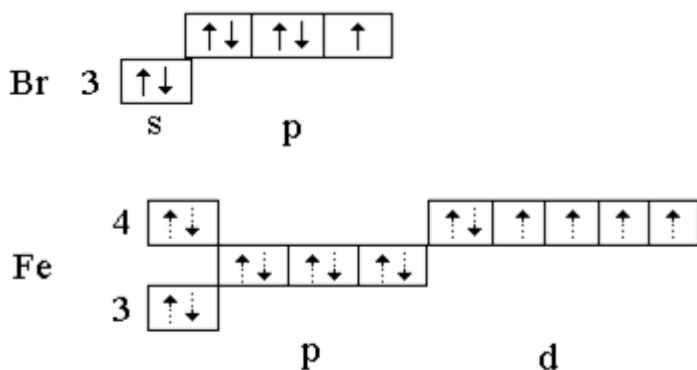
Например: Вг элемент IV периода, VII группы, главной подгруппы, с порядковым номером 35. Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 3p^5$.

Fe элемент IV периода, VIII группы, побочной подгруппы, с порядковым номером 26. Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Составление электронно-графической формулы

Атомные орбитали изображают ячейками или черточками, электроны изображают стрелками, направленными вверх и вниз. Для элементов s- и p-семейств, при построении электронно-графической формулы указывают электроны внешнего уровня, а для элементов d-семейства – электроны предпоследнего и последнего уровней.

Например:



ЗАДАЧИ

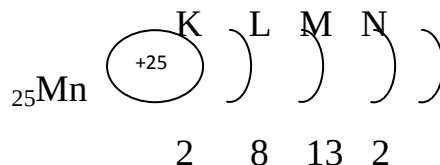
Задача 1. Исходя из положения в ПС дать характеристику атому элемента №25

Элемент побочной подгруппы ПС №25– марганец, период 4, группа VI, побочная подгруппа.

1. Атомная формула: ${}^{55}_{25}\text{Mn}$ (25 p^+ , 30 n^0) 25 e^- .

2. Марганец – **d-элемент**

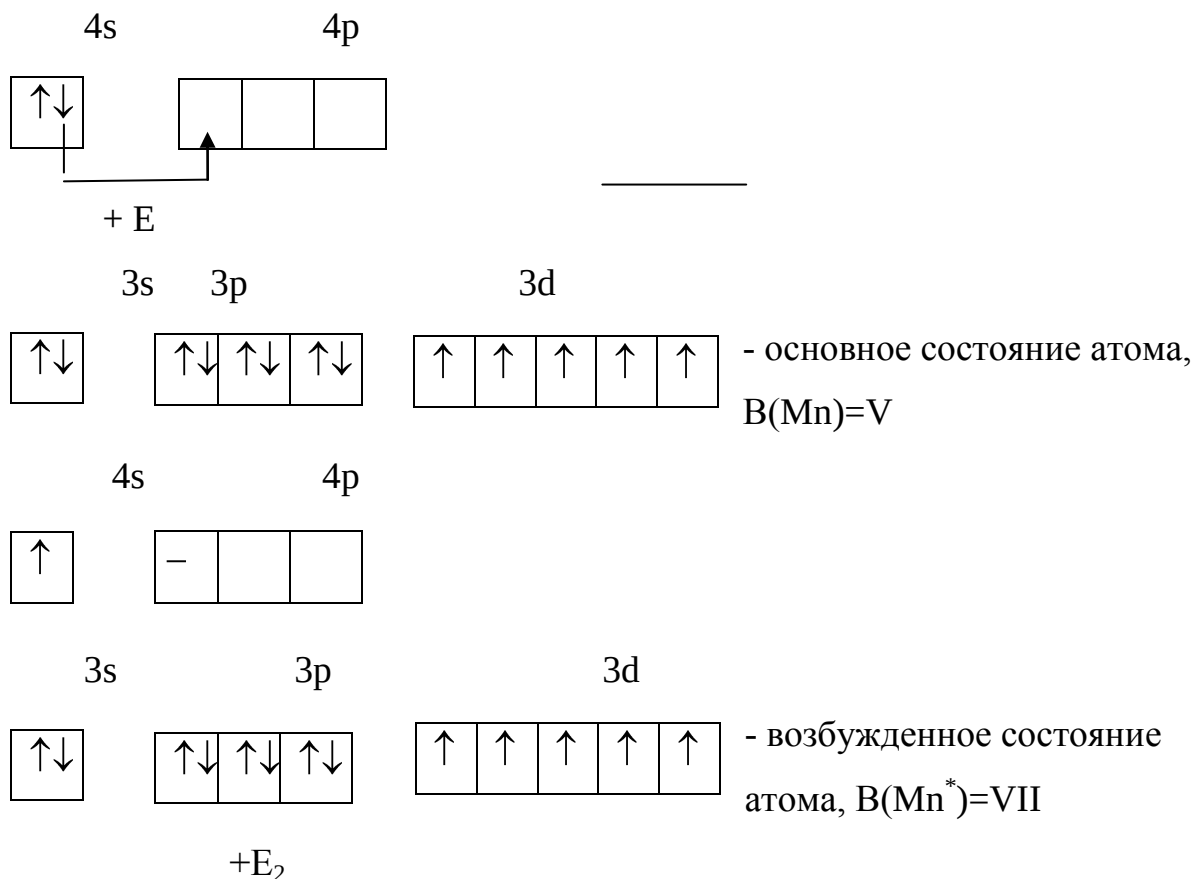
3. Схема распределения электронов по уровням:



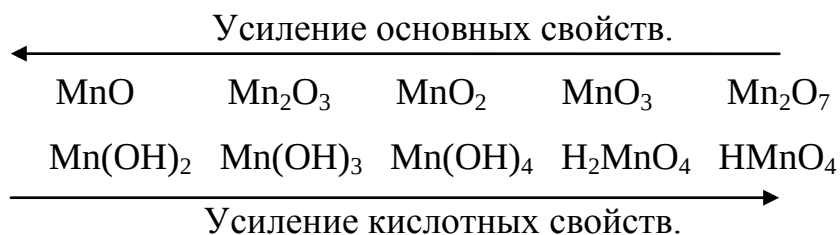
4. Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^5}$

Сокращенная электронная формула: $3d^5 4s^2$

5. Графические электронные формулы валентных уровней



6. Марганец является переходным металлом (занимает положение между электроположительными s-элементами и электроотрицательными p-элементами). Оксиды и гидроксиды переходных элементов в низших степенях окисления проявляют обычно основные свойства, в высших – чаще кислотные или амфотерные, а в промежуточных – амфотерные.



Mn(OH)₂ является основным гидроксидом, Mn(OH)₄ – амфотерным, а HMnO₄ – сильная кислота.

7. Отрицательные степени проявляют и образуют водородные соединения элементы, у которых на последнем электронном уровне более 3-х электронов, а у марганца два электрона. Поэтому марганец водородного соединения не образует.

Периодический закон и периодическая система химических элементов

План

1. Историческая справка
2. Периодическая система и электронная структура атомов
3. Свойства свободных атомов
4. Значение периодического закона
5. Задачи

1. Историческая справка

Периодический закон открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г. и является одним из важнейших естественнонаучных законов. Он явился итогом поисков классификации химических элементов. Попытки систематизировать были предприняты другими учеными.

- 1829 г. И. Доберейнер предложил сгруппировать сходные по свойствам элементы в триады.
- 1865 г. Дж. Ньюлендс распределил все известные элементы в ряд в порядке возрастания атомных масс.
- 1864 г. Л. Мейер опубликовал таблицу элементов, из которой однако не вытекала периодичность изменения их свойств.

2. Периодическая система и электронная структура атомов

В основу периодической системы были положены атомные массы элементов и их химические свойства. Расположив элементы (63) в порядке возрастания атомных масс и с учетом их свойств, проанализировав отношения между группами элементов, резко отличающихся и близких по свойствам Д.И. Менделеев в 1869 г открыл ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН: Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от их атомного веса. Будучи убежденным в справедливости закона Д.И. Менделеев расположил

некоторые элементы (Os, Ir, Pt, Au, Tl, I, Ni, Co) вопреки значениям их атомных масс, для других элементов (In, La, Ce, Y, Th, U, Er) изменил известные в то время атомные массы, и описал очень точно свойства открытых позже элементов (Ga, Sc, Ge).

Периодический закон химических элементов полностью был подтвержден и получил дальнейшее развитие в теории строения атомов. В 1913 г. Г. Мозли раскрыл физический смысл порядкового номера элемента. Исследуя характеристические рентгеновские спектры различных веществ, он установил, что корень квадратный из частоты $K\alpha$ - линии характеристического рентгеновского спектра атома элемента линейно зависит от его порядкового номера

$$\sqrt{\bar{\nu}} = A \cdot (Z - b)$$

где $\bar{\nu}$ – волновое число (величина обратная длине волны)

A – коэффициент пропорциональности

Z – порядковый номер элемента

b – константа, зависящая от серии линий в рентгеновском спектре

Благодаря исследованиям Мозли было доказано, что заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН (современная формулировка): Свойства элементов, формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Д.И. Менделеев предложил систему химических элементов. Основным принципом построения периодической системы является разделение всех элементов на группы и периоды (8 групп и 7 периодов).

Период – горизонтальный ряд элементов, начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся благородным газом (исключение – 1 период из двух элементов). Первый, второй и третий периоды – малые, остальные – большие (делятся на два ряда).

Группа – вертикальный ряд элементов, которые в высшей степени окисления (равной номеру группы) сходны по химическим свойствам.

Главная подгруппа (A) включает элементы малых периодов и четных рядов больших периодов.

Побочная подгруппа (B) включает элементы нечетных рядов больших периодов.

Семейство включает химические элементы со сходными достраивающимися подуровнями валентного уровня. Различают s-семейство это элементы IA–IIA групп (ns^{1-2}), p-семейство это элементы IIA–VIIIA групп (ns^2np^{1-6}), d-семейство это элементы IB–VIIIB групп с ($(n-1)d^{1-10}ns^{0-2}$), f-семейство –лантаноиды и актиноиды ($(n-2)f^{2-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$).

Первый период включает 2 элемента водород и гелий. Химическая инертность гелия обусловлена большой энергией связи электронов с ядром 2340 кДж. Второй период содержит 8 элементов, электроны располагаются на двух энергетических уровнях, появляется p- подуровень на втором уровне. Их химические свойства обусловлены внешними электронами. Третий период содержит 8 элементов, электроны располагаются на трех энергетических уровнях, появляется d-подуровень на третьем уровне. Четвертый период содержит 18 элементов, расположенных из-за свойств в четном и нечетном рядах. Четный ряд состоит из металлов, у которых накапливаются электроны на d-подуровне предвнешнего уровня, элементы нечетного ряда по свойствам близки к элементам малых периодов, т.е. постепенно накапливаются электроны на p-подуровне внешнего уровня. У меди происходит «провал» электрона на с s-подуровня на d-подуровень предпоследнего уровня. Это обусловлено тем, что состояние атома, при котором d-орбиталь заполняется наполовину или целиком, обладает повышенной устойчивостью. Электрон переходит на близко расположенные орбитали.

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетический уровень												
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII														
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	б		а														
1	1	Н водород 1,008																He гелий 4,003	2	к										
2	2	Li литий 6,941		Be бериллий 9,0122		B бор 10,811		C углерод 12,011		N азот 14,007		O кислород 15,999		F фтор 18,998				Ne неон 20,179	10	л										
3	3	Na натрий 22,99		Mg магний 24,312		Al алюминий 26,982		Si кремний 28,086		P фосфор 30,974		S сера 32,064		Cl хлор 35,453				Ar аргон 39,948	18	л-к										
4	4	K калий 39,102		Ca кальций 40,08		21 Sc скандий 44,956		22 Ti титан 47,88		23 V ванадий 50,941		24 Cr хром 51,996		25 Mn марганец 54,938		26 Fe железо 55,845		27 Co кобальт 58,933		28 Ni никель 58,7			л-к							
	5	29 Cu медь 63,546		30 Zn цинк 65,37		Ga галлий 69,72		Ge германий 72,59		As мышьяк 74,922		Se селен 78,96		Br бром 79,904								Kr криптон 83,8	л-к							
5	6	Rb рубидий 85,468		Sr стронций 87,62		39 Y иттрий 88,906		40 Zr цирконий 91,22		41 Nb ниобий 92,906		42 Mo молибден 95,94		43 Tc технеций [99]		44 Ru рутений 101,07		45 Rh родий 102,906		46 Pd палладий 106,4			л-к							
	7	47 Ag серебро 107,868		48 Cd кадмий 112,41		In индий 114,82		Sn олово 118,69		Sb сурьма 121,75		Te теллур 127,6		I йод 126,905								Xe ксенон 131,3	л-к							
6	8	Cs цезий 132,905		Ba барий 137,34		57–71 лантаноиды		72 Hf гафний 178,49		73 Ta тантал 180,948		74 W вольфрам 183,85		75 Re рений 186,207		76 Os осмий 190,2		77 Ir иридий 192,22		78 Pt платина 195,09			л-к							
	9	79 Au золото 196,967		80 Hg ртуть 200,59		Tl таллий 204,37		Pb свинец 207,19		Bi висмут 208,98		Po полоний [210]		At астат [210]								Rn радон [222]	л-к							
7	10	Fr франций [223]		Ra радий [226]		89–103 актиноиды		104 Rf резерфордий [261]		105 Db дубний [262]		106 Sg сийборгий [263]		107 Bh борий [264]		108 Hn ханей [265]		109 Mt мейтнерий [266]		110			л-к							
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄														
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ								RH ₄		RH ₃		H ₂ R		HR																
Л А Н Т А Н О И Д Ы																														
57	La лантан 138,905	58	Ce церий 140,12	59	Pr празеодим 140,908	60	Nd неодим 144,24	61	Pm прометий [145]	62	Sm самарий 150,4	63	Eu европий 151,96	64	Gd гадолиний 157,25	65	Tb тербий 158,925	66	Dy диспрозий 162,5	67	Ho гольмий 164,93	68	Er эрбий 167,26	69	Tm тулий 168,934	70	Yb иттербий 173,04	71	Lu лютеций 174,97	л-к
А К Т И Н О И Д Ы																														
89	Ac актиний [227]	90	Th торий 232,038	91	Pa протактиний [231]	92	U уран 238,29	93	Np нептуний [237]	94	Pu плутоний [244]	95	Am амерций [243]	96	Cm курий [247]	97	Bk берклий [247]	98	Cf калifornий [251]	99	Es эйнштейний [254]	100	Fm фермий [257]	101	Md мendelevий [258]	102	No нобелий [259]	103	Lr лоуренсий [262]	л-к

Связь положения элемента в периодической системе и строением атома:

- порядковый номер элемента – заряд ядра атома, количество протонов в ядре и электронов в атоме;
- разность между атомной массой и порядковым номером – количество нейтронов в ядре;
- номер периода – число энергетических уровней в атоме;
- номер группы для элементов главной подгруппы – количество электронов на внешнем (валентном) уровне;
- номер группы для элементов побочной подгруппы – количество электронов на внешнем и предвнешнем электронных уровнях в возбужденном состоянии (высшая валентность);
- номер группы для элементов неметаллов – соответствует высшей валентности, для определения низшей валентности из 8 вычитается номер группы элемента;
- Несоответствие электронной формулы положению элемента в периодической системе объясняется «проваливанием» электронов на d-оболочку, что обуславливает особую устойчивость атома наполовину и полностью заполненной d-оболочкой. Выигрыш энергии в этом случае перекрывает энергетические затраты при переходе одного электрона с 4s на 3d орбитали. Например: Cu $3d^{10}4s^1$; Cr $3d^54s^1$.

Электронные аналоги - это элементы, имеющие сходное строение валентных уровней и подуровней. Например: Ca $4s^2$, Sr $5s^2$, Ba $6s^2$.

3. Свойства свободных атомов

Периодичность электронных состояний атомов, дискретные уровни энергий связанных электронов является причиной периодического изменения свойств

свободных атомов: потенциал ионизации, сродство к электрону, атомный радиус, относительная электроотрицательность.

Потенциал ионизации (I) – процесс перехода электрона из связанного состояния в свободное (ионизация атома всегда требует затраты энергии). Эта энергия в расчете на моль свободных атомов называется энергией ионизации (кДж/моль, эВ). Потенциал ионизации – минимальная разность потенциалов, которую следует приложить для удаления электрона из атома. Численно он равен энергии ионизации в эВ. В периодах потенциал ионизации возрастает, что вызвано сжатием электронной оболочки вследствие увеличения эффективного заряда. В главных подгруппах с ростом порядкового номера потенциал ионизации уменьшается, в побочных подгруппах значения потенциалов ионизации велики для атомов, имеющих двойной «экран» из d и f электронов. Отрыв второго и третьего и др. электронов требует гораздо большей затраты энергии, что связано с ростом заряда ионов.

Сродство к электрону (E) – изменение энергии в процессе присоединения электрона к нейтральному атому, находящемуся в основном состоянии:

$A + e^- \rightarrow A^- (+CЭ)$. Для одних атомов образование аниона сопровождается выделением энергии (+E). Атомы других элементов не присоединяют электрон без затраты энергии (–E). Чем больше сродство к электрону данного атома, тем более устойчив образующийся ион. Минимальное сродство к электрону наблюдается у атомов, имеющих завершённые $ns^2 - ns^2np^6$ орбитали. Весьма незначительное сродство к электрону у атомов с конфигурацией p^3 (N, P, As). Наибольшим СЭ обладают атомы элементов VII A группы (ns^2np^5). У элементов III периода СЭ больше чем у элементов II периода.

Сродство к электрону для элементов второго периода (эВ)

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li >0,6	Be –2,5	B 0,2	C 1,3	N 0	O 1,5	F 3,3

Сродство к электрону для элементов IA и IB групп (эВ)

Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
>0,6	<0,6	0,5	0,42	0,39	1,3	1,3	2,3

Энергия сродства к электрону является периодическим свойством свободных атомов. Экспериментально доказано, что можно присоединить 2 и более электронов, но ионы с такими зарядами неустойчивы, многозарядные ионы реально не существуют.

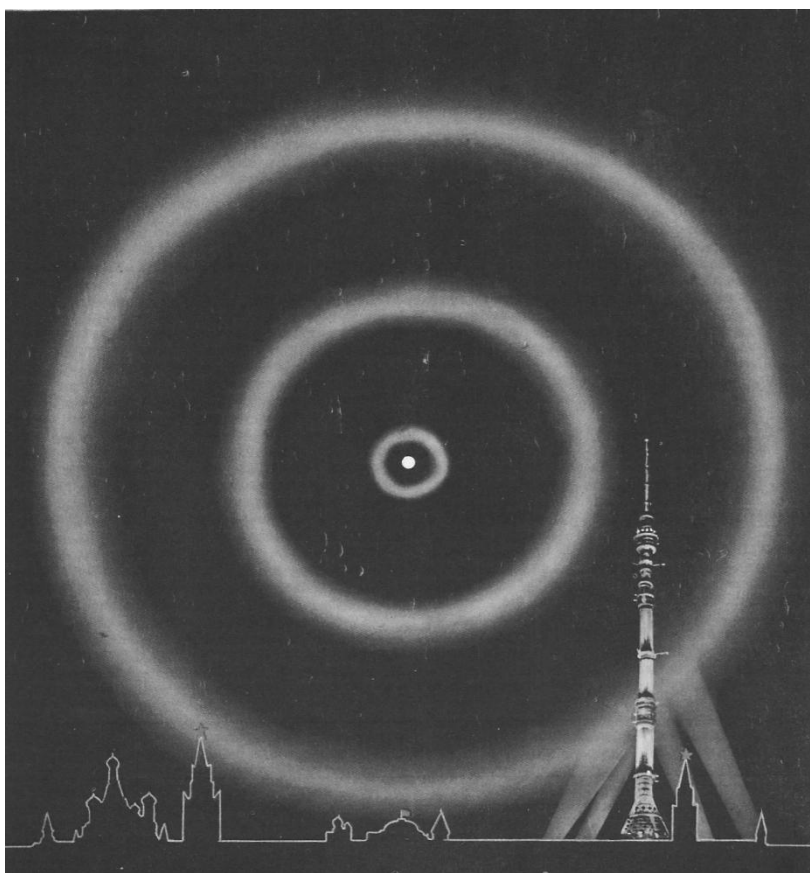
Радиусы атомов (R). Свободный ион не имеет четкой границы, из-за волновых свойств электронов. Понятие размера атома, его радиуса условно. Предполагается, что атом сферически симметричен. Объем пространства, занимаемый атомом, существенно влияет на состав некоторых молекул, структурные особенности твердых веществ и их свойства. Важно знать приблизительный размер атомов. Для оценки используются экспериментальные данные по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах. Условно допускают, что атомы являются несжимаемыми шариками, имеющими точку касания. Расстояние между их центрами составляют длину связи. Половина длины связи – радиус атома.

Например: Cl–Cl $d = 0,198$ нм, $r = 0,099$ нм.

Ковалентный, металлический и ионный радиусы не равны между собой. Это связано с влиянием на величину радиуса кратности связи, кристаллической структуры, степени окисления ионов. Поэтому используется понятие «эффективный радиус». В периодах радиусы уменьшаются (сжатие электронной оболочки), в главных подгруппах – увеличивается, в побочных подгруппах изменение незначительное. При отрыве электрона с внешнего уровня происходит уменьшение радиуса. Используется понятие орбитальный радиус – расстояние от ядра до внешнего максимума плотности. Наибольший орбитальный радиус имеют атомы ns^1 – элементов, минимальный ns^2np^6 . Эффективные и орбитальные радиусы атомов металлов достаточно близки, для неметаллов значительно отличаются. Орбитальный радиус зависит от типа связи.

Атом, ион	Эффект. радиус, нм	Орбитальный радиус, нм
Li	0,155	0,157
Li ⁺	0,019	0,068
Na	0,189	0,180
Na ⁺	0,098	0,028
K	0,236	0,216
K ⁺	0,133	0,059

Вот так выглядел бы атом натрия, если представить себе, что его ядро увеличилось бы до размера в один сантиметр, а электроны стали бы ярко светящимися шарикам.



Электроотрицательность (ЭО)

Современное представление понятия ЭО дал Полинг в 1932 г. ЭО – способность атомов молекул притягивать к себе электроны. У инертных газов ЭО отсутствует, т.к. их внешний уровень завершен. Мерой ЭО (χ) предложено

считать энергию, равную арифметической сумме энергии ионизации (I) и сродства к электрону (E). $\chi = I + E$.

Например:

Li

F

$I = 5,39 \text{ эВ}$

$I = 17,42 \text{ эВ}$

$E = 0,22 \text{ эВ}$

$E = 3,62 \text{ эВ}$

$\chi = 5,39 + 0,22 = 5,61 \text{ эВ}$

$\chi = 17,42 + 3,62 = 21,04 \text{ эВ}$

ЭО имеет размерность энергии. Пользоваться абсолютными значениями неудобно. Электроотрицательность лития принимается за 1 и сравнивается с ней ЭО всех элементов.

$$\chi(\text{F}) = \frac{21,04}{5,61} = 4$$

ЭО подчиняется периодическому закону: в периоде она растет, в группе уменьшается. Эти величины служат мерой неметалличности элементов. Условной границей между металлами и неметаллами считают $\text{ЭО} = 2$. Основное применение ЭО сводится к:

а) приблизительной оценке природы химической связи в соединениях

$\Delta \text{ЭО } 1,9 - 3,24$ связь ионная

0 – связь ковалентная неполярная

до 1,9 ковалентная полярная

б) ЭО используют для приблизительного определения прочности связи

Вещество	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta \text{ЭО}$	2	0,73	0,64	0,4

С уменьшением $\Delta \text{ЭО}$ прочность связи падает.

в) определению прочности солей типа MeHalO_3 по разности ЭО между кислородом и галогеном (связь с металлом у всех солей ионная).

В ряду $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KBrO}_3 \rightarrow \text{KIO}_3$ прочность солей увеличивается.

г) определению активности галогенов

В ряду $\text{At} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$ активность увеличивается

д) определению направления перехода электронов в реакциях

$2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaN}$; H – окислитель, Na – восстановитель;

$\chi(\text{Na}) = 1,01$ эВ, $\chi(\text{H}) = 2,1$ эВ. Чем больше величина ЭО элемента, тем сильнее его окислительные свойства, чем меньше это величина, тем сильнее элемент проявляет восстановительные свойства.

е) при определении названия бинарных соединений. Называют по более электроотрицательному элементу с добавлением с добавлением окончания **ИД**.

OF_2 – фторид кислорода, CS_2 – сульфид углерода.

4. Значение периодического закона

- Положило начало современной химии
- Элементы рассматриваются во взаимосвязи
- Позволило научное предвидение
- Основа для исправления масс атомов элементов и валентности
- Подтвердил наиболее общие законы развития природы
- На его основе было развито учение о строении атома
- Развитие смежных наук
- Лежит в основе решения современных проблем.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Сращённая электронная формула атома одного элемента $4s^2 4p^3$, а другого $5d^2 6s^2$. Атомам каких элементов соответствуют данные электронные конфигурации?

1. Решение:

Сокращённая электронная формула	$4s^2 4p^3$	$6s^2 5d^2$
Номер периода	4	6

(номер последнего энергетического уровня)

Номер группы	5	4
(общее число валентных электронов)		
Подгруппа	Главная	Побочная
(электронное семейство)	(p-элемент)	(d-элемент)
Элемент	Мышьяк (As)	Гафний (Hf)
	N 33	N 72

Задача 2. Сколько электронов на внешнем уровне у иона Sn^{2+} равно:

Решение: Ион Sn^{2+} образуется из атома олова в результате отдачи 2-х электронов ($\text{Sn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{+2}$). Сокращённая электронная формула атома олова $5s^2 5p^2$. Следовательно, на внешнем энергетическом уровне у атома олова два электрона.

Ответ: 2

Задача 3. В каком ряду элементов металлические свойства убывают:

а) C, Si, Ge б) B, Be, Li в) Na, Mg, Al г) Li, Na, K

Решение: С увеличением порядкового номера в периоде металлические свойства ослабевают, а с увеличением порядкового номера в группе металлические свойства усиливаются. Поэтому правильным будет ответ «в», в котором приведены последовательно элементы III периода. В вариантах «а» и «г» наблюдается усиление металлических свойств (элементы главных подгрупп IV и I групп), а в варианте «б» приведены элементы одного периода, но в соответствии с уменьшением порядкового номера.

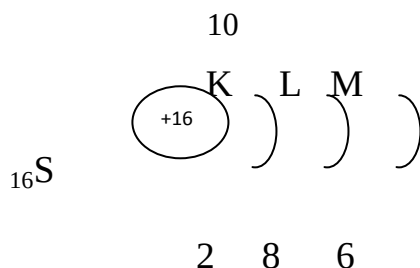
Задача 4. Дать характеристику атому элемента №16, исходя из его положения в ПС.

Элемент главной подгруппы ПС № 16 – сера, период 3, группа VI, главная подгруппа.

1. Атомная формула: ${}_{16}^{32}\text{S}$ (16 p⁺, 16 n⁰) 16 ē.

2. Сера – p-элемент.

3. Схема распределения электронов по уровням:

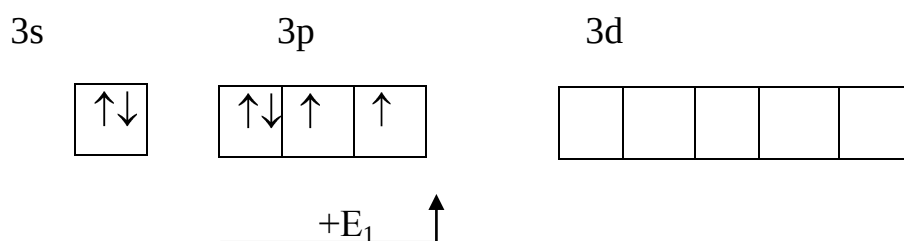


4. Электронная формула (подчеркнуты валентные электроны): $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^4}$

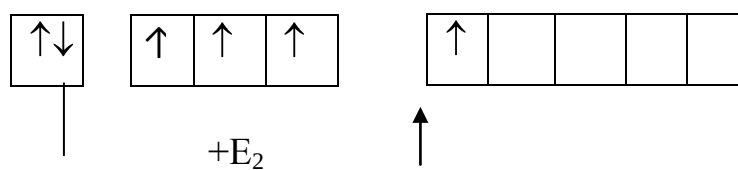
Сокращенная электронная формула: $3s^2 3p^4$

5. Графические электронные формулы валентного уровня:

Основное состояние атома, $B(S)=II$



1-ое возбужденное состояние атома, $B(S^*)=IV$



2-ое возбужденное состояние атома, $B(S^{**})=VI$



Примечания: 1) В – валентность; 2) подуровни условно расположены в одну строчку для компактности, но при этом не следует забывать, что s-подуровень лежит ближе к ядру, чем p-подуровень, а p-подуровень ближе, чем d-подуровень и т.д.

6. Поскольку сера является неметаллом, её оксиды и гидроксиды будут иметь кислотный характер. Формула высшего оксида серы $\overset{+6}{S}O_3$. Ему соответствует кислота $H_2\overset{+6}{S}O_4$.

7. Формула водородного соединения: H_2S

Химическая связь

План

1. Природа химической связи
2. Ковалентная связь
3. Гибридизация атомных орбиталей
4. Ионная связь
5. Металлическая связь
6. Водородная связь и ее значение
7. Межмолекулярное взаимодействие
8. Задачи

1. Природа химической связи

Атомы большинства элементов могут взаимодействовать между собой или атомами других элементов, образуя молекулярные частицы. **Молекулярные частицы** – это наименьшие совокупности атомных частиц, химически связанных в определенном порядке, способные к самостоятельному существованию и обладающие определенной структурой.

С точки зрения квантовой механики при образовании химической связи между атомами их электронные орбитали перекрываются. В межъядерной области создается повышенная электронная плотность по сравнению с электронной плотностью в изолированных атомах, что вызывает стягивание ядер в единую устойчивую систему. В других случаях может электронная плотность уменьшиться до нуля и химическая связь не образуется.

Природа химической связи объясняется взаимодействием электрических полей, образуемых электронами и ядрами атомов, которые участвуют в образовании химического соединения. В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три типа химической связи: **ковалентную, ионную, металлическую.**

2. Ковалентная связь

Ковалентная связь – тип химической связи между двумя атомами, возникающий при обобществлении электронов, которые принадлежат этим атомам. При сближении двух атомов с электронами, обладающими антипараллельными спинами, на расстояние, когда силы притяжения и отталкивания становятся равными, а энергия системы принимает минимальное значение, образуется устойчивая химическая связь. В случае, когда спины параллельны, потенциальная энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов и образование связи невозможно.

Химическая связь характеризуется следующими параметрами: энергия и длина связи, если молекула состоит из двух атомов, если же молекула состоит из трех и более атомов, то появляется еще один параметр – валентный угол.

Энергия связи – это энергия, необходимая для разрыва связи. При этом молекула должна находиться в основном состоянии при температуре 0К. Чем больше энергия, затрачиваемая на разрыв связи, тем связь прочнее. **Единица измерения энергии связи – кДж/моль.**

Например: Энергия связи Н-Н в молекуле водорода – 436 кДж.

Для большинства соединений величина энергии химических связей находится в пределах 100-1000 кДж/моль. Зная энергию связей в молекуле, можно судить о её реакционной способности.

Длина связи – это среднее расстояние между ядрами, отвечающее минимуму энергии системы. В ряду аналогичных по составу молекул длины связей изменяются закономерно.

Например:	молекула	связь	длина (нм)
	HF	H-F	0,091
	HCl	H-Cl	0,127
	HBr	H-Br	0,141
	HI	H-I	0,160

Длина связи увеличивается с возрастанием размера атома.

В молекулах, близких по химической природе, одного гомологического ряда длины связей можно считать практически постоянными. При увеличении кратности связи, с ростом числа электронных пар, связывающих атомы, межъядерное расстояние уменьшается.

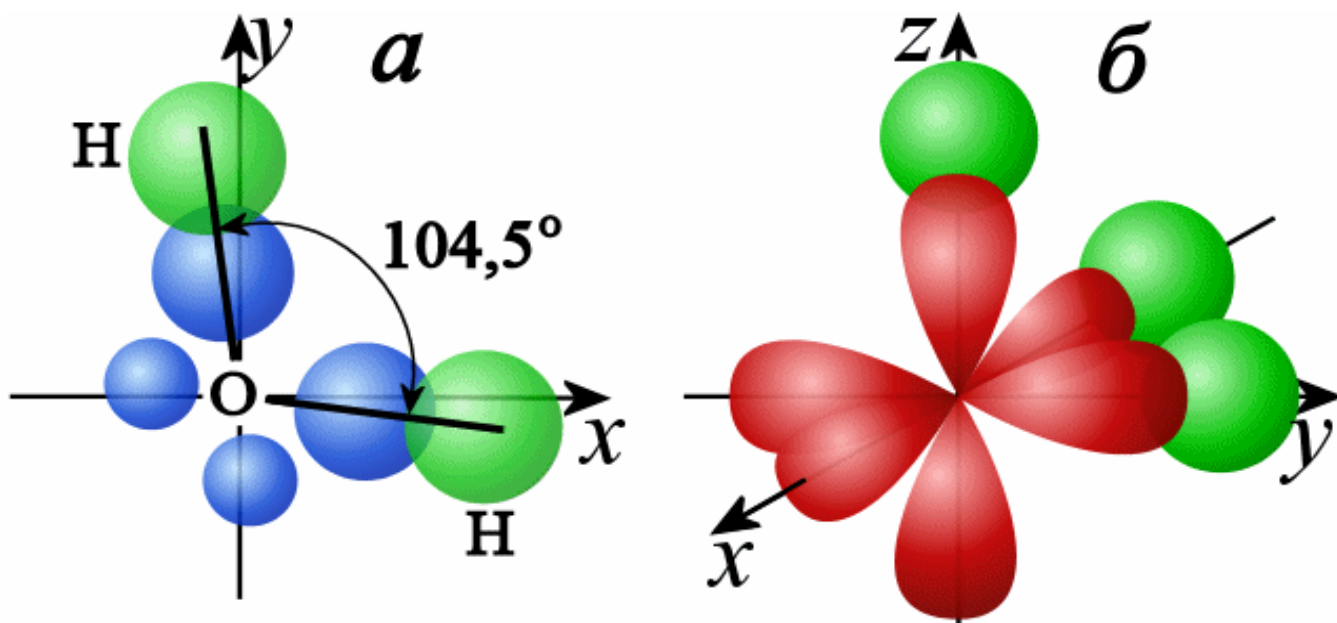
Например: связь длина (нм)

$C - C$	0,154
$C = C$	0,135
$C \equiv C$	0,121

Валентные углы – это углы между связями в молекуле. Схематически их можно представить как углы между прямыми линиями, соединяющими ядра атомов в молекуле. Прямые линии, проведенные через два ядра, называются **линиями связи**. Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи. В молекуле метана угол $H-C-H$ $109^{\circ}28'$.



В молекуле воды угол между линиями связи $H-O$ равен $104,5^{\circ}$.



В молекулах положительные заряды ядер скомпенсированы отрицательными зарядами электронов. Но заряды пространственно могут быть разделены. Электроны смещаются к более электроотрицательному атому, что приводит к несовпадению центров тяжести положительных и отрицательных зарядов, и образуется электрический диполь.

Полярность молекулы тем больше, чем больше дипольный момент. Дипольный момент определяется, как произведение заряда на длину связи:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l},$$

где μ – дипольный момент, q – заряд, l – длина связи.

Единицей измерения момента диполя служит Дебай (D).

$$1 \text{ D} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

В молекулах, состоящих из одинаковых атомов дипольный момент равен нулю, они называются **неполярными**. Если общая электронная пара смещена к одному из атомов, в ней под действием диполя происходит поляризация. В частице возникает электрический момент диполя, молекула полярна. Появляется ещё одна характеристика – **степень окисления**. Это число, которое приписывают атому в молекуле, предполагая, что все полярные связи ионные. Степени окисления являются формальными единицами, их принято обозначать арабскими цифрами над символом элемента со знаком «+» или «-» перед цифрой.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ:

1. ОБМЕННЫЙ: в образовании связи участвуют электроны разных атомов с антипараллельными спинами.

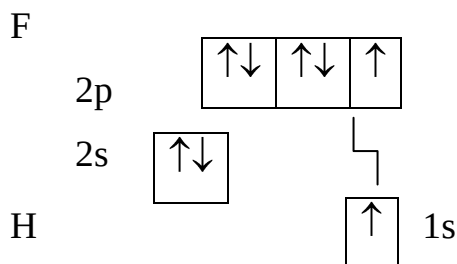
Например: HF

а) Схема образования молекулы $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$

б) Электронные формулы взаимодействующих атомов

Атом	Электронная формула	Атом	Электронная формула
$_{9}\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$_1\text{H}$	$1s^1$

в) Электронно-графические формулы атомов



г) Пространственная схема образования связей.

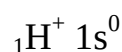
Атомные орбитали перекрываются по линии, связывающей центры атомов. В молекуле образуется сигма – связь при перекрывании s – p орбиталей.

2. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ: предполагает образование связи за счет неподеленной пары (не участвовавшей ранее в образовании связи) одного из взаимодействующих атомов и вакантной орбитали другого атома.

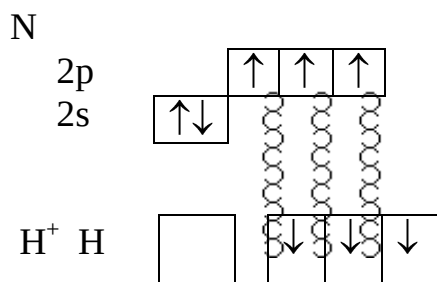
Например: NH_4^+

а) Схеме образования иона $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$

б) Электронные формулы взаимодействующих атомов ${}_7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$



в) Электронно-графические формулы атомов

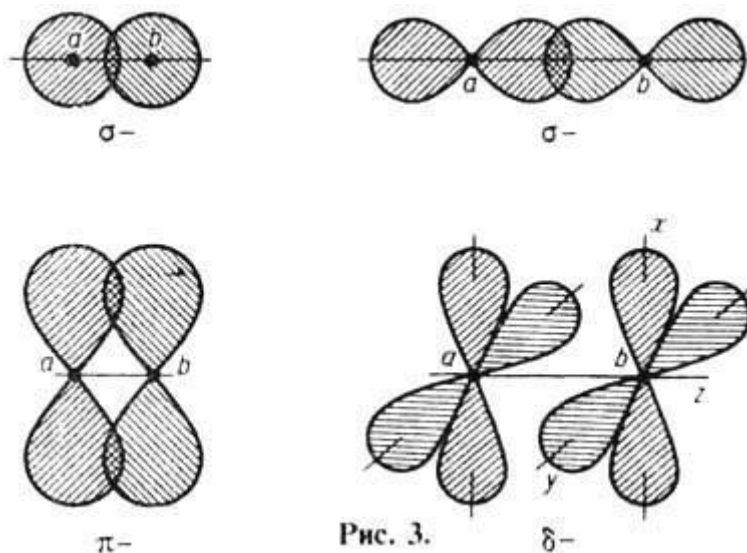


г) При сближении молекулы аммиака и иона водорода неподеленная пара электронов атома азота занимает вакантную орбиталь иона водорода. Электронная пара становится общей, приводит к образованию химической связи. Атом, предоставляющий неподеленную пару, называют **донором**, атом, предоставляющий свободную орбиталь – **акцептором**. Связи атома азота в соединении равноценны, независимо от механизма образования.

СВОЙСТВА ковалентной связи – **насыщаемость** и **направленность**.

Насыщаемость проявляется в способности атомов образовывать ограниченное

число ковалентных связей. Это связано с тем, что одна орбиталь может принимать участие в образовании только одной ковалентной связи. Способность к образованию определенного количества ковалентных связей у атомов различных элементов ограничивается получением максимального числа неспаренных валентных электронов. **Направленность** – это свойство ковалентной связи, определяющее геометрическую структуру молекулы. Причина направленности состоит в том, что перекрывание электронных орбиталей возможно только при их определенной взаимной ориентации, обеспечивающей наибольшую электронную плотность в области их перекрывания. Способы перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов: σ , π , δ .

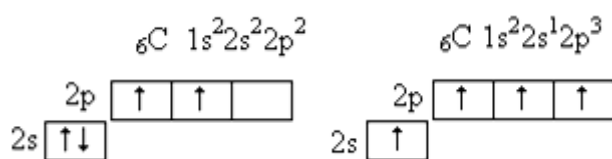


Способы перекрывания электронных облаков

3. Гибридизация атомных орбиталей

Атомы элементов групп II A, II B, III A, IV A в результате химического взаимодействия с другими атомами могут перейти в возбужденное состояние. Появляется дополнительное количество неспаренных электронов, и атом может образовывать больше связей.

Например:



Переход атома в возбужденное состояние требует энергии и должен быть компенсирован при образовании связи. Это возможно, если затраты энергии меньше той энергии, которая выделяется при образовании дополнительных связей. В молекуле все связи по свойствам одинаковы.

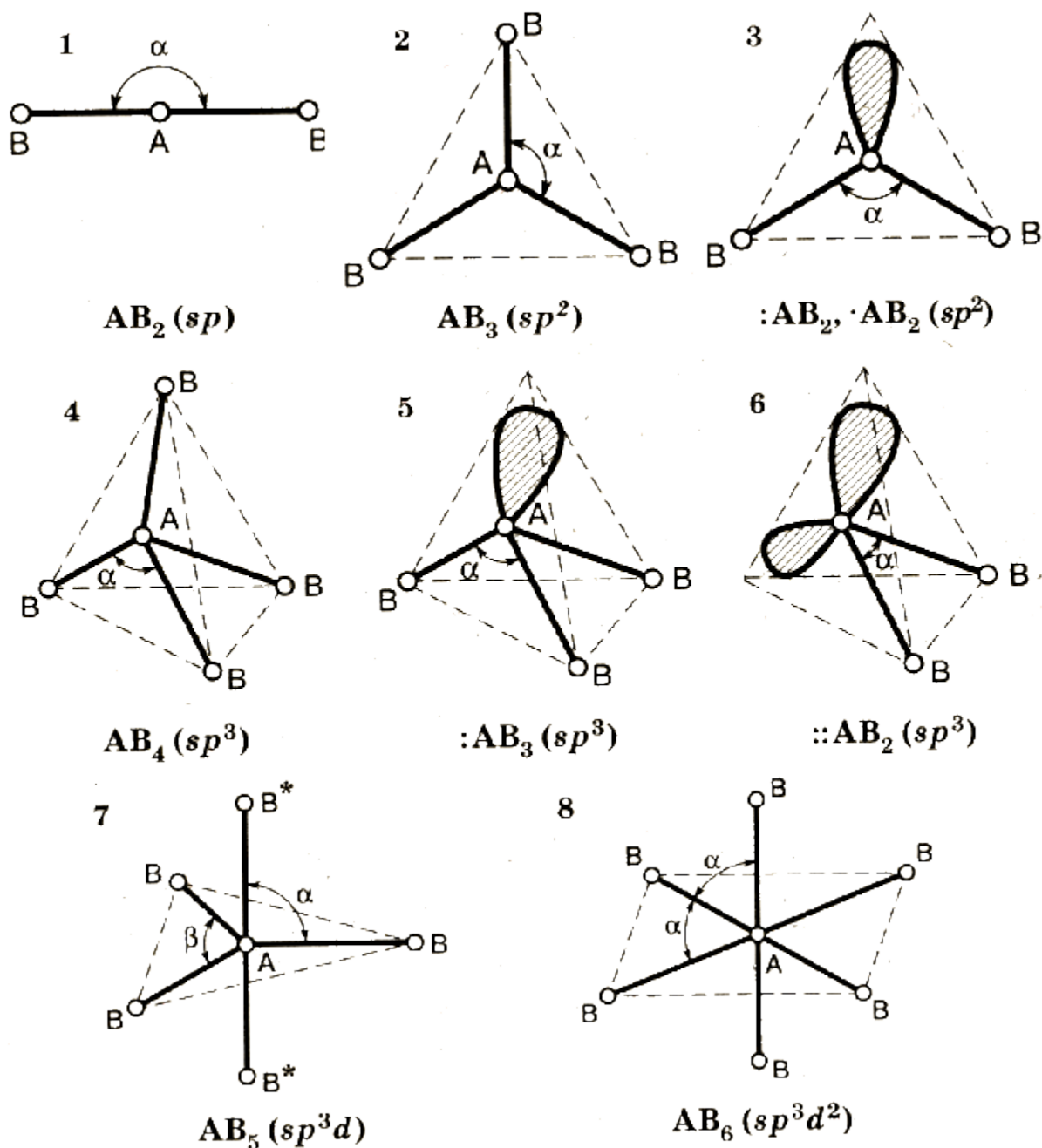
Полинг и Слейтер предложили идею о ГИБРИДИЗАЦИИ атомных орбиталей центрального атома, изменении их формы и энергии.

Основные принципы, определяющие процесс гибридизации:

1. Участвующие в гибридизации атомные орбитали должны иметь близкие значения энергии.
2. Число гибридных орбиталей должно быть равно числу исходных атомных орбиталей.
3. Гибридные атомные орбитали – это линейные комбинации исходных орбиталей.
4. Гибридные атомные орбитали располагаются в пространстве так, чтобы обеспечить между ними минимальное отталкивание, т.е. как можно дальше друг от друга.

Пространственная конфигурация молекул

Тип молекулы	Исходные орбитали атома А	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей атома А	Пространственная конфигурация молекулы
AB ₂	s+p	sp	2	Линейная
AB ₃	s+p+p	sp ²	3	Треугольная
AB ₄	s+p+p+p	sp ³	4	Тетраэдрическая



МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Основные положения метода валентных связей были разработаны Гейтлером и Лондоном в 1928 году. Значительный вклад в развитие метода внесли Полинг и Слейтер. Метод базируется на квантово – механической теории строения атома.

1. В образовании связи участвуют только валентные электроны.
2. Химическая связь образуется двумя валентными электронами различных атомов с антипараллельными спинами. Происходит перекрывание электронных

орбиталей и между атомами появляется область с повышенной электронной плотностью. Связь не только двухэлектронная, но и двухцентровая.

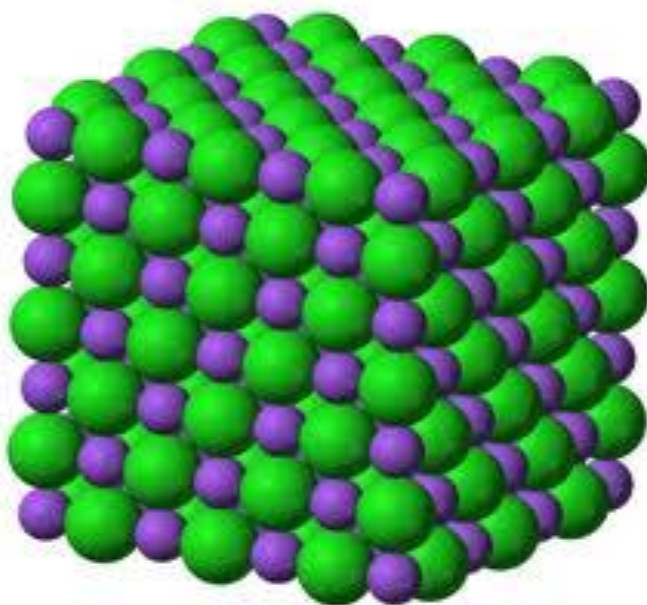
3. Химическая связь осуществляется в направлении, в котором обеспечивается наибольшее перекрывание атомных орбиталей.

4. Наиболее прочная связь та, которая образовалась при наибольшем перекрывании атомных орбиталей.

5. При образовании молекул электронная структура (кроме внешней электронной оболочки) и химическая индивидуальность каждого атома в основном сохраняется.

4. Ионная связь

Крайним случаем ковалентной связи является ионная связь. Если очень сильно отличаются электроотрицательности атомов, то при их сближении валентные электроны одного атома полностью переходят на второй атом. Оба атома становятся ионами и принимают электронную структуру ближайшего благородного газа.



Например: Na^+Cl^- .

Ионная связь не обладает насыщенностью и направленностью, т.к. электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию и действует одинаково на все ионы. Количество ионов, окружающих данный ион, и их пространственное расположение определяются только величинами зарядов ионов и их размерами. При электростатическом взаимодействии между ионами происходит их деформация, называемая **поляризацией**. Чем больше поляризация ионов, тем меньше степень ионности связи и тем больше ковалентный характер связи. Ионные связи обладают большой прочностью, поэтому для разрушения ионных кристаллов необходимо затратить большую энергию. Температура плавления ионных соединений очень высокая.

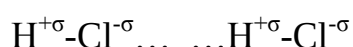
5. Металлическая связь

Металлы обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью. Это значит, что в кристаллических решетках свободно перемещаются валентные электроны. Простейшая модель металла такова: в узлах кристаллической решетки находятся положительно заряженные ионы, прочно связанные электронным газом. Валентные электроны одновременно находятся на всех доступных орбиталях соседних атомов, осуществляя между ними связь. Это и есть **металлическая связь**. Она не локализована, но достаточно прочная. Большинство металлов имеют высокую температуру плавления, ковкость, пластичность, т.к. подвижный электронный газ позволяет плоскостям, состоящим из положительных ионов, скользить одна по другой.



6. Водородная связь

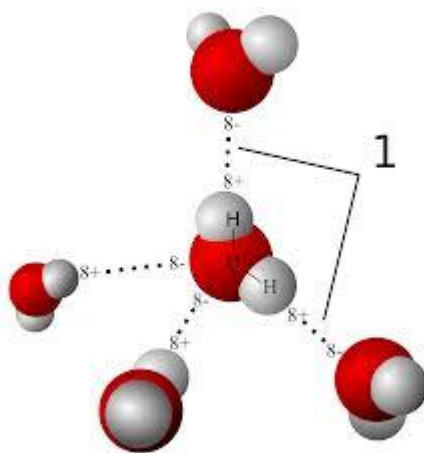
Водородная связь возникает между молекулами, содержащими атом водорода, связанный с электроотрицательным атомом, который смещает на себя электронное облако, при этом заряжается отрицательно, а атом водорода приобретает положительный заряд. Водородная связь – это связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Водородная связь имеет частично донорно-акцепторный и электростатический характер.



Водородная связь схематично изображается точками (1).

В растворах могут возникать ассоциаты, состоящие из двух, трех и более молекул (H_2O)_n.

Водородная связь может возникать не только между различными молекулами, но и внутри молекул, если в них имеются группы с донорной и акцепторной способностью. Энергия водородных связей имеет значение 20-40 кДж/моль. (1- водородная связь)



7. Межмолекулярное взаимодействие

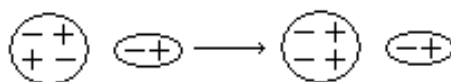
Отступление поведения реального газа от законов идеальных газов голландский физико-химик Ван-дер-Ваальс объяснил взаимодействием между

молекулами газа. Силы межмолекулярного взаимодействия стали называть силами Ван-дер-Ваальса. Они невелики, быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами, и неоднородны.

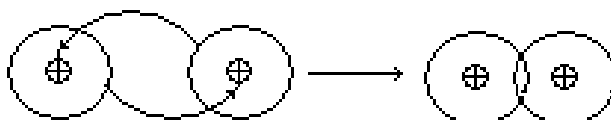
Ориентационное взаимодействие проявляется при сближении диполей противоположно заряженными концами. Это сопровождается понижением общего запаса энергии и электростатическим притяжением молекул. Чем полярнее молекулы, тем прочнее связь. Ориентационное взаимодействие уменьшается с повышением температуры.



Индукционное взаимодействие осуществляется между полярной и неполярной молекулами. Под влиянием электростатического поля полярной молекулы в неполярной молекуле наводится временный дипольный момент, затем молекулы взаимодействуют как диполи. Энергия индукционного взаимодействия не зависит от температуры. Она возрастает с увеличением поляризуемости молекул.



Дисперсионное взаимодействие осуществляется между неполярными молекулами. В молекулах этих веществ вследствие движения электронов нарушается симметричное распределение зарядов и появляются мгновенные диполи. При малом расстоянии между молекулами из-за взаимного влияния их возникновение диполей станет синхронным; это обусловит дисперсионное взаимодействие между ними.



Энергия межмолекулярного взаимодействия примерно на один - два порядка меньше, чем энергия ковалентной связи. Силы Ван-дер-Ваальса имеют электрическую природу и характеризуются отсутствием насыщенности и специфичности. Вещества, между молекулами которых действуют силы Ван-дер-Ваальса имеют низкую температуру плавления и кипения.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Определите типы связей в следующих молекулах: Cl_2 , AsH_3 , H_2S , NaCl . Составьте их электронные схемы.

Решение: На основании таблицы 2 Приложения вычислим разности относительных электроотрицательностей ($\Delta\text{ОЭО}$) атомов, образующих связи в данных молекулах:

Cl_2 $\Delta\text{ОЭО}(\text{Cl}-\text{Cl}) = 3,0 - 3,0 = 0$ – ковалентная неполярная ($< 0,5$)

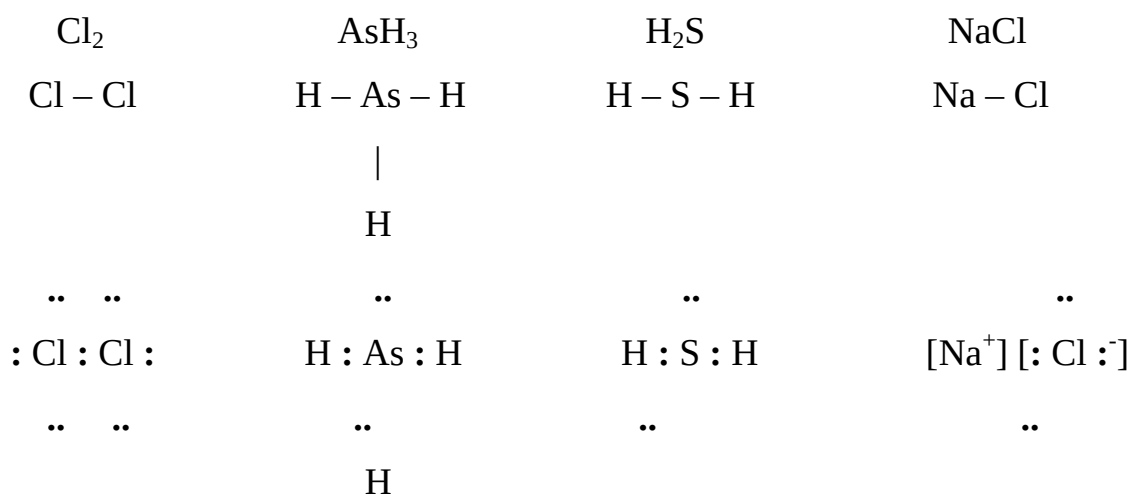
AsH_3 $\Delta\text{ОЭО}(\text{H}-\text{As}) = 2,1 - 2,0 = 0,1$ – ковалентная неполярная ($< 0,5$)

H_2S $\Delta\text{ОЭО}(\text{S}-\text{H}) = 3,0 - 2,1 = 0,9$ – ковалентная полярная ($> 0,5$, но $< 1,7$)

NaCl $\Delta\text{ОЭО}(\text{Cl}-\text{Na}) = 3,0 - 0,9 = 2,1$ – ионная ($> 1,7$)

Электронные схемы молекул:

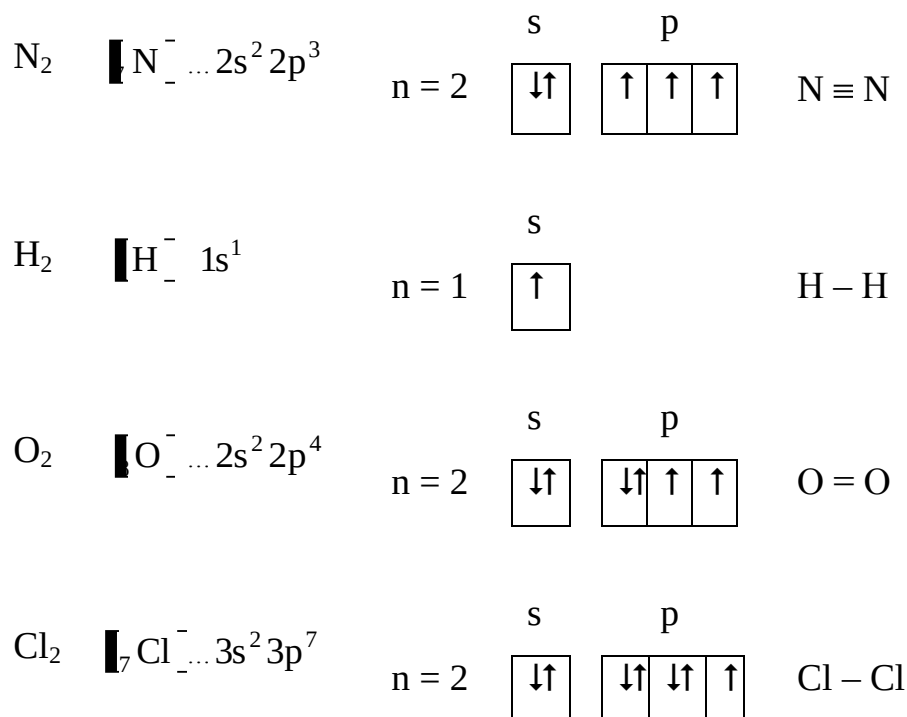
Сначала составим графические схемы молекул, а затем электронные:



Задача 2. В каких молекулах (N_2 , H_2 , O_2 , Cl_2) в образовании связей участвует одна электронная пара? Какие орбитали атомов перекрываются при образовании связи?

Решение: Составим графические схемы молекул, исходя из числа

неспаренных электронов.



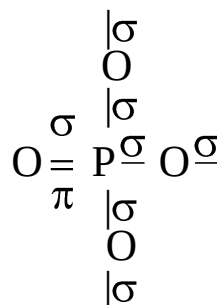
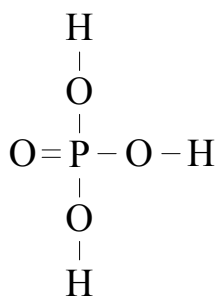
Одинарные связи в молекулах H_2 и Cl_2 . В молекуле H_2 при образовании связи перекрываются s-орбитали, а в молекуле Cl_2 – p-орбитали.

Задача3. Сколько σ - и π - связей в ионе PO_4^{3-} ?

Решение: PO_4^{3-} – кислотный остаток фосфорной кислоты. Поэтому сначала определим степень окисления кислотообразующего элемента (фосфора) по известной степени окисления кислорода (–2).

$$\text{PO}_4^{3-} \quad x + (-2 \cdot 4) = -3 \quad x = 8 - 3 = +5$$

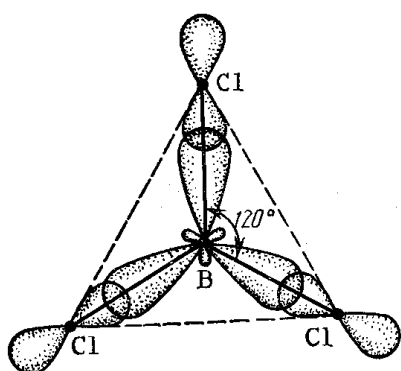
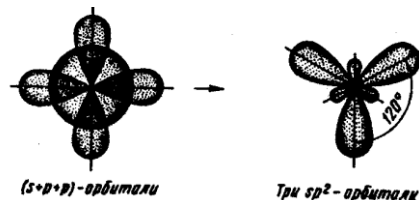
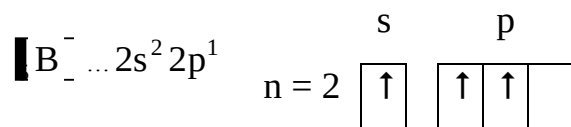
Составим графические формулы кислоты и кислотного остатка:



В кислотном остатке 7 σ -связей и 1 π -связь.

Задача 4. Определите тип гибридизации атомных орбиталей бора в молекуле BCl_3 . Изобразите геометрическую формулу этой молекулы.

Решение: Запишем для бора сокращенную электронную формулу и электронно-графическую формулу для возбужденного состояния:



Гибридизации подвергаются одна s-орбиталь и две p-орбитали бора. Тип гибридизации – sp^2 . Следовательно, при образовании молекулы BCl_3 три гибридных орбитали бора взаимодействуют с p-орбиталями хлора. Молекула BCl_3 имеет форму плоского треугольника.

Задача 5. Длина диполя молекулы HCl равна $0,23 \cdot 10^{-8}$ см. Вычислить дипольный момент молекулы.

Решение: Полярность молекулы характеризуется величиной дипольного момента μ :

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

где q – заряд электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл);

l – длина диполя, м.

$$l_{(\text{HCl})} = 0,23 \cdot 10^{-8} \text{ см или } 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ м.}$$

$$\mu = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 2,3 \cdot 10^{-11} = 3,43 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Дипольные моменты обычно измеряют в Дебаях (Д).

$$1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м.}$$

$$\mu = \frac{3,43 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}}{3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}} = 1,03\text{Д}$$

Энергетика химических процессов

План

1. Общие понятия
2. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики. Энтальпия. Законы термохимии
3. Энтропия. Второй закон термодинамики
4. Энергия Гиббса. Направление химических процессов
5. Задачи

1. Общие понятия

Термодинамика изучает различные формы энергии и их взаимные превращения, возможности превращения энергии в полезную работу в макроскопических системах.

Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях и способность химических систем совершать полезную работу. Знание закономерностей химической термодинамики дает возможность:

- предсказать, возможно ли в принципе химическое взаимодействие между данными веществами при определенных условиях;
- предсказать, до какой степени может протекать реакция прежде, чем установится химическое равновесие при данных условиях;
- выбрать оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие максимальный выход продукта;
- рассчитать количество энергии, которое выделится при проведении реакции или будет затрачено на процесс.

Система – это ограниченная каким-либо образом часть физического мира, всякий материальный объект, обособленный физическими или воображаемыми границами раздела от окружающей среды и подвергнутый теоретическому или

экспериментальному изучению. Системы можно классифицировать по разным признакам.

Открытая система обменивается с окружающей средой веществом и энергией (Например: раствор в химическом стакане, автомобиль, человек).

Закрытая система обменивается с окружающей средой только энергией (Например: газ в металлическом баллоне).

Изолированная система не обменивается с окружающей средой веществом и энергией.

Гетерогенная система состоит из различных частей и имеет границы раздела фаз. (Например: лед в жидкой воде, газированная вода).

Гомогенная система однородна и не имеет границ раздела. (Например: истинный раствор, смесь газов).

В физической системе имеют место процессы, сопровождающиеся энергетическими эффектами, без изменения химической природы вещества. (Например: плавление льда, испарение воды).

В химической системе все тела или часть взаимодействуют друг с другом и могут иметь место энергетические эффекты. (Например: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - 145 \text{ кДж}$).

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её состояние. Величины, которые характеризуют состояние системы и могут быть непосредственно измерены, называются термодинамическими параметрами состояния. Это давление P , объём V , температура T , концентрация C . Математическое уравнение, которое связывает параметры состояния, называется уравнением состояния. Например: для идеального газа $PV = \nu RT$. Термодинамические функции это переменные величины, которые не могут быть непосредственно измерены и зависят от параметров состояния. Это внутренняя энергия U , теплота Q , механическая работа A , энтальпия H , энтропия S и др. Термодинамические функции бывают двух видов: функции состояния и функции процесса.

Изменения функций состояния не зависят от пути и способа проведения процесса, а зависят от начального и конечного состояния системы (U, H, S, G). Изменение функций процесса зависит от условий и пути протекания процесса (A, Q).

2. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики. Энтальпия. Законы термохимии

Энергия – это мера способности системы совершать работу. Единицей измерения энергии и работы является Джоуль.

Внутренняя энергия включает энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию взаимодействия между атомами, энергию внутримолекулярного движения атомов, энергию вращательного движения электронов в атомах, энергию, заключенную в ядрах и т.д. Измерить абсолютное значение внутренней энергии системы U невозможно, но можно измерить её изменение в результате какого-то процесса. Если внутренняя энергия системы увеличивается, величина ΔU берется со знаком «плюс», отрицательная величина ΔU говорит об уменьшении внутренней энергии.

Теплота и работа – это две формы передачи энергии от системы к системе или от системы к её окружению. Передача энергии, вызываемая разность температур, называется передачей теплоты. Количество теплоты, передаваемое системой, пропорционально массе системы и изменению температуры, связанному с передачей энергии. Теплота является функцией процесса. Если теплота поглощается системой, величина Q берется со знаком «плюс», если отдается, то со знаком «минус». Работа процесса – это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии и не зависящая от температуры этих тел. Величина механической работы равна произведению силы и расстояния.

$$A = F \cdot l$$

Чаще приходится иметь дело с работой, связанной с расширением газов. Работа равна произведению изменения объема и внешнего давления.

$$A = P \cdot \Delta V$$

Положительной считается работа, выполненная системой. Если перед работой стоит знак «минус», значит, работа выполняется над системой. Работа является функцией процесса.

Термодинамическим процессом называется всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра.

1. Изохорный процесс протекает при постоянном объеме
2. Изобарный процесс протекает при постоянном давлении
3. Изотермический процесс протекает при постоянной температуре
4. Адиабатный процесс протекает без передачи тепла в систему из окружающей среды и из системы в окружающую среду.

В зависимости от способа проведения процессов они могут быть термодинамически обратимыми и необратимыми. Если процесс термодинамически обратим, то отсутствуют всякие энергетические потери, система совершает максимальную работу. Если процесс протекает под влиянием конечного и значительного воздействия, то потери энергии неизбежны. После обратного проведения процесса система и окружающая среда не возвращаются одновременно в исходное состояние. Такой процесс термодинамически необратим. Работа, которая может быть получена в этом случае, меньше максимально возможной. Реальные процессы всегда необратимы. Для проведения термодинамически обратимого процесса требуется бесконечно много времени.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ: Теплота, поглощаемая системой, расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершаемую системой механическую работу.

Для макропроцессов $Q = \Delta U + A$

Если работа сводится к расширению или сжатию газов $Q = \Delta U + P \Delta V$

Первый закон термодинамики представляет собой частный случай ЗАКОНА СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ.

Для *изохорного* процесса $Q_V = \Delta U$

Т.к. внутренняя энергия является функцией состояния системы, то для изохорного процесса количество теплоты не зависит от пути перехода и определяется начальным и конечным состоянием системы. Вся поглощаемая теплота расходуется на увеличение внутренней энергии.

Для *изобарного* процесса количество поглощенной или выделенной теплоты не зависит от способа проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Количество теплоты измеряется изменением энтальпии. Энтальпия определяется соотношением: $H = U + PV$.

Для изобарного процесса изменение давления равно нулю, следовательно, $Q_p = \Delta H$.

Для *изотермического* процесса внутренняя энергия системы постоянная величина, её изменение равно нулю, следовательно, $Q = A$.

При изотермическом процессе поглощенная теплота расходуется только на совершаемую системой механическую работу.

Для *адиабатного* процесса, когда теплота равна нулю $A = -\Delta U$.

При адиабатном процессе механическая работа может совершаться только за счёт убыли внутренней энергии системы.

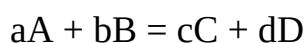
Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Это количества теплоты, которые выделяются или поглощаются при химических реакциях. Реакции, которые сопровождаются выделением энергии, называются экзотермическими. Если реакция сопровождается поглощением тепла, называется эндотермической. Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции при постоянном давлении, называются термохимическими. Энтальпия – мера энергии, накапливаемой веществом (энергетический запас при постоянных температуре и давлении или теплосодержание). Значение ΔH в кДж относятся к количеству веществ, участвующих в реакции, при этом коэффициенты могут быть дробными. При составлении уравнений указываются агрегатные состояния каждого вещества: (г) – газ, (ж) – жидкость, (к) – кристалл, (водн) – в водном растворе. Для экзотермических реакций энтальпия имеет отрицательное значение, для эндотермических – положительное значение. Чтобы тепловые эффекты разных реакций можно было сравнивать, надо точно указать условия при которых протекает реакция и физическое состояние каждого компонента. Стандартная

энтальпия образования соединения ΔH_{298}^0 , равна изменению энтальпии (тепловому эффекту) реакции образования 1 моль вещества при стандартных условиях из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии.

Например: $\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{г}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{HCl} (\text{г}); \quad \Delta H = -92,25 \text{ кДж}.$

ЗАКОН ГЕССА: Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути, по которому она протекает, а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

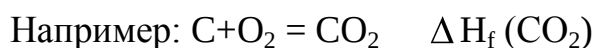
1. СЛЕДСТВИЕ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА: Тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен разности между суммой энтальпий образования продуктов и суммой энтальпий образования реагентов, с учётом стехиометрических коэффициентов.



$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{реаг}}^0$$

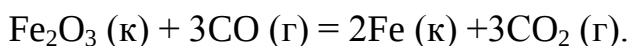
$$\Delta H = (c \Delta H^0(C) + d \Delta H^0(D)) - (a \Delta H^0(A) + b \Delta H^0(B))$$

Теплотой образования ΔH_f данного сложного вещества называется тепловой эффект реакции образования 1 моль этого вещества из простых веществ.



Теплоты образования простых веществ равны нулю. В таблицах приводятся теплоты образования веществ, приведенных к стандартным условиям (1 атм., 298 К) и обозначаются ΔH_f^0 .

Например: Определите тепловой эффект реакции:



Решение: Тепловой эффект реакции определяется согласно следствию из закона Гесса, как разность сумм теплот образования в стандартных условиях продуктов и реагентов химической реакции.

$$\begin{aligned} \Delta H &= 3 \Delta H^0(\text{CO}_2) - (\Delta H^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3 \Delta H^0(\text{CO})) = \\ &= 3 \cdot (-393,51) - ((-822,10) + 3 \cdot (-110,52)) = 26,87 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Ответ: При стандартных условиях реакция восстановления оксида железа (III) эндотермическая. $\Delta H > 0$. Затрачивается теплота на восстановление одного моля оксида железа 26,87 кДж.

По таблице определить стандартные теплоты (энтальпии) образования веществ.

Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 кДж/моль
Fe_2O_3	кристаллическое	-822,10
CO	газообразное	-110,52
Fe	кристаллическое	0
CO_2	газообразное	-393,51

2. СЛЕДСТВИЕ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА (ЗАКОН ЛАВУАЗЬЕ – ЛАПЛАСА):

Тепловой эффект прямой реакции равен по абсолютному значению и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

Если при образовании какого-либо химического соединения из элементарных веществ выделяется определенное количество теплоты, то такое же количество теплоты требуется затратить на разложение этого соединения на элементарные вещества.

Фазовые переходы сопровождаются энергетическими эффектами. Плавление, испарение, возгонка – эндотермические процессы. Конденсация, кристаллизация, сублимация – экзотермические процессы.

3.Энтропия. Второй закон термодинамики

Функцией состояния системы является **энтропия**. Она связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния вещества соотношением:

$$S = k \ln W, \text{ где}$$

S – энтропия;

k – постоянная Больцмана ($1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

W – термодинамическая вероятность (число возможных микросостояний).

Термодинамическая вероятность системы не может быть меньше единицы и обычно является большой величиной. Для подсчета термодинамической вероятности системы следует найти число разных микросостояний. Постоянная Больцмана – коэффициент пропорциональности.

$$k = \frac{R}{N_A},$$

где k – константа Больцмана;

R -универсальная газовая постоянная;

N_A - постоянная Авогадро.

Из уравнения следует, что при повышении температуры энтропия возрастает, при охлаждении уменьшается и при приближении к абсолютному нулю стремиться к нулю.

Энтропия является мерой неупорядоченности системы.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон термодинамики позволяет:

- определить, какие процессы при данных условиях в данной системе протекают самопроизвольно;
- установить предел возможного самопроизвольного протекания процессов;
- определить параметры внешних условий для протекания процесса в нужном направлении и в нужной степени.

Было предложено несколько формулировок второго закона термодинамики.

по Р. Клаузиусу:

Теплота не может переходить сама собой от тела менее нагретого к телу более нагретому.

По Кельвину:

Невозможно превратить в механическую работу теплоту какого-либо тела, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела.

По Оствальду:

Вечный двигатель второго рода невозможен.

Под вечным двигателем второго рода понимают периодически действующую машину, способную полностью превращать теплоту в работу.

В изолированных системах самопроизвольно идут только процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии (справедлив для систем с большим числом частиц).

Все формулировки эквивалентны. Если система получает некоторое количество теплоты Q в условиях теплового равновесия с её окружением при температуре T , то энтропия возрастает на величину $\frac{Q}{T}$. В реальном процессе

возрастание энтропии превышает величину $\frac{Q}{T}$. Математическое выражение

второго закона термодинамики: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

В уравнении знак неравенства относится к необратимым самопроизвольным процессам, а знак равенства – к обратимым процессам. Энтропия выражается в Дж/ моль·К.

Энтропия меняется при фазовых переходах. Испарение, плавление, возгонка протекают с увеличением энтропии, а конденсация, кристаллизация, сублимация – с уменьшением энтропии.

При химических реакциях изменение энтропии определяют по уравнению: $\Delta S^0 = \sum S^0_{\text{прод}} - \sum S^0_{\text{реак}}$.

Абсолютное значение энтропии можно найти для всех чистых веществ при любой температуре. Согласно третьему закону термодинамики (постулат М. планка) при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равно нулю. Стандартная энтропия чистых веществ относится к 1 молю вещества при стандартных условиях. В ряду однотипных соединений абсолютная энтропия растет по мере усложнения атомов, входящих в состав молекул и по мере усложнения состава молекул. Чем больше твердость вещества, тем меньше его энтропия.

Изменение энтропии в ряду однотипных соединений

Вещество	$\Delta S^0_{298},$ Дж/моль·К	Вещество	$\Delta S^0_{298},$ Дж/моль·К
HF	173,5	CuO	43,5
HCl	186,4	Cu ₂ O	100,7
HBr	198,1		

В изолированных системах самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии. Когда энтропия достигнет максимального для данных условий значения, в системе устанавливается состояние равновесия.

6. Энергия Гиббса. Направление химических процессов

Во многих химических процессах одновременно изменяются энтальпия и энтропия. Для определения направления процесса следует это учитывать. Критерием принципиальной осуществимости процессов, протекающих в закрытых системах при постоянных температуре и давлении, является изменение в ходе процесса термодинамической функции состояния – изобарно–изотермического потенциала (энергии Гиббса).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \text{ где}$$

ΔG – изменение свободной энергии Гиббса (Дж/моль) или (кДж/моль)

ΔH – изменение энтальпии (Дж/моль) или (кДж/моль)

ΔS – изменение энтропии (Дж/моль·К) или (кДж/моль·К)

T – температура (К)

Для простых веществ энергия Гиббса равна нулю. Стандартный изобарно-изотермический потенциал образования соединений находят при стандартных условиях для 1 моля вещества. Чем больше энергия Гиббса соединения, тем оно более реакционноспособно.

Движущей силой любого процесса является стремление перейти в состояние с наименьшим содержанием энергии и наибольшей степенью беспорядка.

При стандартных условиях энергия Гиббса определяется по аналогии по формуле:

Если	$\Delta G = \sum G_{298}^0 \text{ прод} - \sum G_{298}^0 \text{ реагент}$
	$\Delta G > 0$ процесс невозможен
	$\Delta G < 0$ процесс возможен
	$\Delta G = 0$ химическое равновесие

Оценка возможности протекания химических процессов в зависимости от характера изменения термодинамических функций

Тип реакции	Знаки			Возможность реакции
	ΔH	ΔS	ΔG	
1	—	+	—	Возможна при любой температуре
2	+	—	+	Принципиально невозможна прямая реакция. Идет обратная реакция
3	—	—	— +	Возможна при низких температурах
4	+	+	+ —	Возможна при высоких температурах

ЗАДАЧИ

Задача 1. При сгорании 9,3 г фосфора выделилось 229,5 кДж теплоты. Какова стандартная энтальпия образования оксида фосфора (V)?

Дано:

$$m(P) = 9,3 \text{ г}$$

$$Q = 229,5 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^0(P_2O_5) = ?$$

Решение

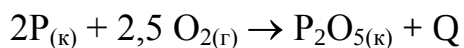
1. Определим количество фосфора по формуле $\nu = \frac{m}{M}$

$$M(P_2O_5) = 30,97 \text{ г/моль}$$

$$\nu(P_2O_5) = \frac{9,3\text{г}}{30,97\text{г/моль}} = 0,3 \text{ моль}$$

2. Составим ТХУ и произведем расчет по уравнению:

$$0,3 \text{ моль} \text{ ————— } 229,5 \text{ кДж}$$



$$2 \text{ моль} \text{ ————— } X \text{ кДж}$$

$$x = \frac{2 \cdot 229,5}{0,3} = 1528,5 \text{ кДж.}$$

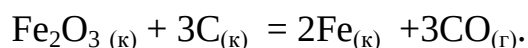
Так как $Q = -\Delta H$, то $\Delta H^0_{298}(P_2O_5) = -1528,5 \text{ кДж/моль}$

Ответ: $\Delta H^0(\text{P}_2\text{O}_5) = -1528,5 \text{ кДж/моль}$

Задача 2.

Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{C}(\text{к}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{CO}(\text{г})$. Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при стандартных условиях и при 1000 К?

Решение: Запишем уравнение реакции и под реагентами и продуктами укажем их стандартные энтальпии образования и энтропии, которые приведены в приложении.



$$\Delta H^0, \text{ кДж/моль} \quad -822,10 \quad 0 \quad 0 \quad -110,52$$

$$\Delta S^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad 89,96 \quad 5,69 \quad 27,2 \quad 197,9$$

1. На основании следствия закона Гесса найдем ΔH^0 и ΔS^0 реакции:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H^0_{\text{прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх.веществ}}$$

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = [(-110,52) + 2 \cdot 0] - [-822,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 + 822,10 = 490,54 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = \Delta S^0_{\text{х.р.}} = \sum S^0_{\text{к.прод.}} - \sum S^0_{\text{исх.веществ.}}$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = [2 \cdot 27,2 + (3 \cdot 197,91)] - [89,96 + (3 \cdot 5,69)] = 541,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} = 0,541 \text{ КДж/(моль}\cdot\text{К)}$$

2. Энергию Гиббса при соответствующих температурах определим по формуле:

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

$$\Delta G_{273} = 490,54 - 273 \cdot 0,541 = 342,85 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_{1000} = 490,54 - 1000 \cdot 0,541 = 50,56 \text{ кДж}$$

Ответ: реакция невозможна

Основы химической кинетики

План

1. Понятие о химической кинетики и скорости химических реакций. Факторы, влияющие на скорость.
2. Влияние концентрации на скорость реакций. Закон действия масс. Кинетические уравнения.
3. Влияние температуры на скорость реакций. Энергия активации.
4. Катализ
5. Химическое равновесие. Условия смещения химического равновесия
6. Задачи

1. Понятие о химической кинетики и скорости химических реакций. Факторы, влияющие на скорость.

Область химии, в которой рассматриваются скорости, механизмы химических процессов и факторы, влияющие на них, называется химической кинетикой. Чтобы управлять ходом химических процессов, получать необходимые продукты с достаточно высоким выходом, необходимо регулировать скорости реакций.

Скорость реакции равна числу актов взаимодействия в единицу времени в единице объема для реакций, протекающих в гомогенной среде или на единицу поверхности раздела фаз для реакций, протекающих в гетерогенной среде. Скорость удобнее измерять по накоплению продукта. Средняя скорость находится по формуле:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau},$$

где v - средняя скорость химической реакции;

ΔC – изменение концентрации веществ (+ продуктов реакции, реагентов);

$\Delta \tau$ – промежуток времени.

Скорость измеряется для гомогенной реакции в моль/с·мл, для гетерогенной реакции в моль/с·см².

Скорость реакций зависит от нескольких факторов:

1. Природы взаимодействующих веществ;
2. Концентрации взаимодействующих веществ;
3. Физического состояния веществ. В гомогенных системах зависит от числа столкновений частиц в объеме раствора или газа. В гетерогенных системах взаимодействие идёт на поверхности раздела фаз, поэтому увеличение поверхности приводит к увеличению скорости реакции;
4. Температура существенно влияет на скорость реакций. При увеличении температуры увеличивается кинетическая энергия частиц, значит и доля активных частиц.
5. Стерический фактор. С усложнением молекул эффективность столкновений меньше.
6. Наличие катализатора.

2. Влияние концентрации на скорость реакций. Закон действия масс. Кинетические уравнения.

Химические реакции делятся на простые и сложные. Простые реакции протекают в одну стадию, сложные в несколько. Большинство химических реакций являются сложными. Например: образование воды из смеси газообразных водорода и кислорода состоит из восьми стадий. Стехиометрическое уравнение не даёт в этом случае представление о реально протекающих в системе процессах. По стехиометрическому уравнению простой реакции можно судить о её молекулярности (число частиц, принимающих участие в простой реакции или в отдельной стадии сложной реакции).

$A \rightarrow B$ одномолекулярная (мономолекулярная)

$A + B \rightarrow AB$ бимолекулярная

$A + 2B \rightarrow AB_2$ тримолекулярная

Тримолекулярные реакции встречаются редко, а реакции с большей молекулярностью практически не встречаются. Характер зависимости скорости от концентрации определяет порядок реакции.

Кинетическим уравнением называется математическое выражение, связывающее скорость реакции с концентрациями взаимодействующих веществ. Для простых реакций связь выражается ЗАКОНОМ ДЕЙСТВИЯ МАСС: Скорость элементарных химических реакций при данной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



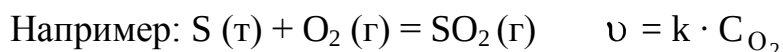
$$v = k C_A^a \cdot C_B^b,$$

где v – скорость реакции; C – молярная концентрация;

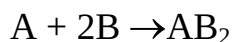
a, b – стехиометрические коэффициенты; k – константа скорости.

Константа скорости не зависит от концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры, для гетерогенных реакций – от площади поверхности раздела фаз, и изменяется в присутствии катализаторов. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Для гетерогенных реакций в кинетическое уравнение входят концентрации газообразных веществ.



Скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной стадии.



1. $A + B \rightarrow AB$ (быстрая стадия)

2. $AB + B \rightarrow AB_2$ (медленная стадия)

Кинетическое уравнение имеет вид: $v = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}$,

где n_1 – порядок реакции по веществу А

n_2 – порядок реакции по веществу В

$n_1 + n_2$ – общий порядок реакции

Порядок реакции – это сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении реакции. Порядок реакции определяется экспериментально, и может быть целой или дробной величиной. Для простых реакций молекулярность и порядок реакции совпадают.

3. Влияние температуры на скорость реакций. Энергия активации.

Константа скорости и скорость химической реакции при повышении температуры увеличивается. Зависимость скорости от температуры приближенно определяется ПРАВИЛОМ ВАНТ – ГОФФА: При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза.

$$v_1 = v_2 \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}},$$

где v_1 – скорость реакции при температуре T_1 ;

v_2 – скорость реакции при температуре T_2 ;

γ – температурный коэффициент скорости;

ΔT – изменение температуры.

Для объяснения сильного влияния температуры на скорость используются две теории: теория активных столкновений и теория переходного состояния.

Теория активных столкновений была выведена из кинетической теории газов. Согласно теории, чтобы произошло взаимодействие между веществами А и В, необходимо столкновение молекул. Частота столкновений пропорциональна произведению концентраций реагентов. Если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, то скорость реакции равнялась бы числу столкновений (Z). Скорости реакций различны. Аррениус высказал предположение: «Столкновение может приводить к реакции только в том случае, если энергия сталкивающихся молекул равна или больше некоторой минимальной энергии – энергии активации (E_A)». Уравнение Аррениуса позволяет вывести математическое соотношение между скоростью реакции и энергией активации.

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ где}$$

k – константа скорости реакции;

T – абсолютная температура;

E_a – энергия активации;

Z – число столкновений;

R – универсальная газовая постоянная;

$e^{-\frac{E_a}{RT}}$ – экспоненциальный множитель.

Экспоненциальный множитель характеризует долю активных столкновений от общего их числа.

Для сложных реакций уравнение Аррениуса имеет следующий вид:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ где } P \text{ – стерический фактор}$$

Чем сложнее взаимодействующие молекулы, тем меньше P , а следовательно, и скорость реакции.

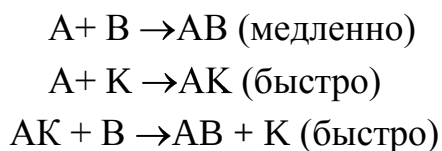
Энергию активации рассматривают, как некоторый энергетический барьер, который должны преодолеть сталкивающиеся молекулы реагентов. Согласно ЗАКОНУ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА – БОЛЬЦМАНА всегда существуют молекулы с высокой энергией, достаточной для преодоления энергетического барьера. Следовательно, увеличение скорости реакции при повышении температуры связано с увеличением доли активных молекул.

Теория переходного состояния связывает энергию сталкивающихся молекул и их ориентацию с реакционной способностью. При сближении двух молекул между их электронными облаками возникает взаимное отталкивание. Скорости движения молекул уменьшаются, уменьшающаяся кинетическая энергия переходит в потенциальную энергию. Если молекулы обладают недостаточной кинетической энергией, они расходятся. При столкновении быстрых молекул силы отталкивания преодолеваются, и происходит сближение молекул. Перекрываются электронные облака, создаются условия для перераспределения электронов и образования новых молекулярных орбиталей. В таком случае потенциальная энергия системы достигает максимума, и образуется система, состоящая из атомных ядер и связывающих электронов, называемая активированным комплексом или переходным состоянием. Затем, по мере превращения активированного комплекса в продукты реакции,

потенциальная энергия системы уменьшается. С точки зрения теории переходного состояния энергия активации – это тот избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул, который необходим для образования активированного комплекса.

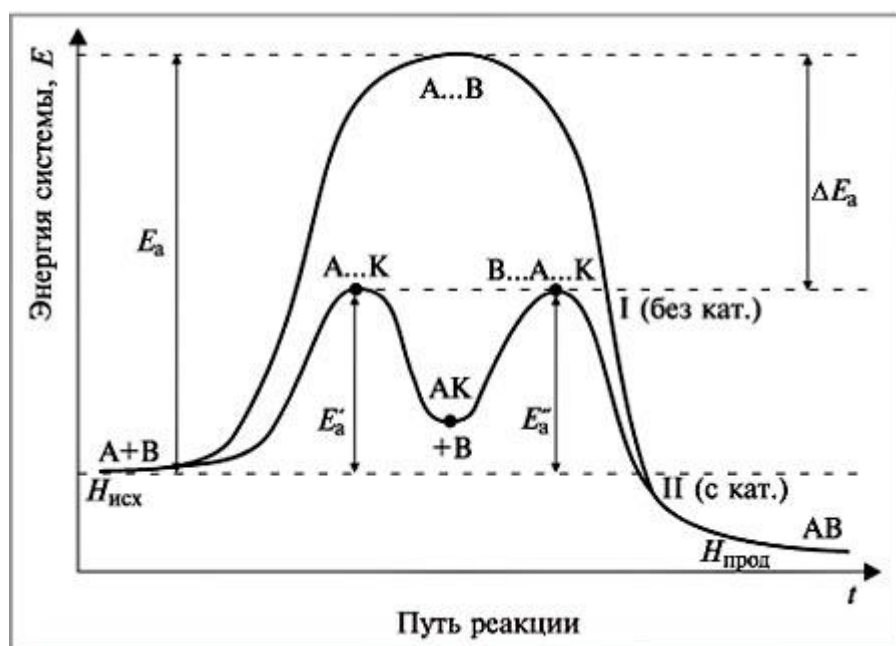
4. Катализ

Катализ – изменение скорости реакций при добавлении веществ, участвующих в реакции, но не входящих в состав конечных продуктов. Скорость химических реакций существенно изменяется в присутствии катализаторов. Катализаторы – это вещества, изменяющие скорость реакций (увеличивать, уменьшать), но не расходуемые в процессе реакции. Катализатор изменяет механизм реакции, открывает новый путь для течения процесса, при котором энергия активации ниже. В результате этого увеличивается доля активных молекул и константа скорости реакции. Для объяснения механизма катализа Аррениус высказал предположение о возникновении нестойкого промежуточного соединения одного из реагентов с катализатором.



Все катализаторы можно разделить на *гомогенные*, *гетерогенные* и *биологические*. При гомогенном катализе реагенты и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии. Например: Разложение перекиси водорода идет в присутствии раствора хлорида железа (III): $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Автокатализ является видом гомогенного катализа. В этом случае катализатором является один из продуктов реакции. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты находятся в разных агрегатных состояниях. Например: окисление сернистого газа в присутствии твердого оксида ванадия (V): $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$



5. Химическое равновесие. Условия смещения химического равновесия

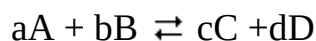
Все химические реакции делят на *обратимые* и *необратимые*. *Химически необратимые реакции* при данных условиях идут практически до конца, до полного расходования одного из реагентов.

Например: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Химически обратимые протекают одновременно при данных условиях в прямом и обратном направлении.

Например: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

С течением времени скорость прямой реакции уменьшится, а обратной увеличится. Состояние, когда скорости прямой и обратной реакций равны, называется химическим равновесием.



$$V_{\text{пр}} = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

$$V_{\text{обр}} = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

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

Равновесные концентрации обозначаются квадратными скобками.

Отсюда определяем отношение констант скорости: $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_p$

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесия. Чем больше константа равновесия, тем больше степень превращения реагентов в продукты. Основные признаки химического равновесия:

1. Равенство скоростей прямой и обратной реакций, постоянство концентраций или парциальных давлений участников реакции при неизменных внешних условиях;
2. Истинное химическое равновесие подвижно. Способно самопроизвольно восстанавливаться после небольшого смещения.
3. Возможность наступления равновесия, как со стороны прямой реакции, так и со стороны обратной реакции.
4. Равновесие характеризуется минимальным значением энергии Гиббса и при этом совершается максимально возможная работа.
5. Химическое равновесие можно смещать. Сдвигом химического равновесия называется переход реагирующей смеси из одного состояния равновесия в другое состояние равновесия.

Смещение равновесия в зависимости от условий в общем виде определяется *принципом Ле Шателье*:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается воздействие извне путем изменения каких-либо условий, определяющих состояние равновесия, то оно смещается в направлении того процесса, протекание которого ослабляет воздействие.

Повышение температуры приводит к смещению равновесия в направлении эндотермической реакции.

Повышение давления вызывает смещение равновесия в направлении, приводящем к понижению давления.

Удаление из системы одного из продуктов ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции, а уменьшение концентрации одного из исходных веществ приводит к сдвигу равновесия в направлении обратного процесса.

Например: $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H < 0$

1. Определите, в каком направлении сместится равновесие, если температуру повысить, давление повысить, увеличить концентрацию кислорода, удалять из системы хлора.

а) Реакция экзотермическая, следовательно, при повышении температуры реакция будет идти в прямом направлении.

б) Реагентов 5 молей, продуктов 4 моля, следовательно, прямая реакция протекает с уменьшением давления в системе. При повышении давления равновесие сместится в сторону прямой реакции.

в) При увеличении концентрации одного из реагентов равновесие сместится в сторону прямой реакции.

г) При удалении из системы одного из продуктов реакции, равновесие сместится в сторону прямой реакции.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Во сколько раз увеличиться скорость реакции

$2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза?

Решение: Согласно закону действующих масс, скорость реакции до изменения объема равна:

$$v_1 = K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

При уменьшении объема смеси в 3 раза концентрации реагентов увеличатся в 3 раза и скорость реакции будет равна:

$$v_2 = K(3[\text{NO}])^2 \cdot 3[\text{O}_2] = 27K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{27K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = 27 \text{ раз}$$

Ответ: 27.

Задача 2. Во сколько раз увеличится скорость реакции в газовой фазе при повышении температуры с 20 до 50°C? Температурный коэффициент равен 2.

Дано:

$$t_1 = 20^\circ\text{C}$$

Решение:

В соответствии с правилом Вант-Гоффа отношение скоростей равно:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} = 2^{\frac{50-20}{10}} = 2^3 = 8 \text{ раз}$$

Ответ: 8

Задача 3. К моменту наступления химического равновесия в реакции

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ установились следующие концентрации: $[\text{SO}_2] = 6,8$ моль/л, $[\text{O}_2] = 1,2$ моль/л, $[\text{SO}_3] = 4$ моль/л. Чему равна константа равновесия равна в моль/л:

Дано:

$$C_{\text{равн.}}(\text{SO}_2) = 6,8 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{равн.}}(\text{O}_2) = 1,2 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{равн.}}(\text{SO}_3) = 4,0 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{исх.}}(\text{SO}_2), C_{\text{исх.}}(\text{O}_2) - ?$$

$$K_{\text{равн.}} - ?$$

Решение:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{4^2}{6,8^2 \cdot 1,2} = 0,29 \text{ моль/л}$$

Ответ: 0,29 моль/л

Задача 4. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$; $\Delta H = +92,59$ кДж. Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрации веществ системы, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции разложения PCl_5 ?

Решение:

Направление, в котором смещается равновесие при изменении одного из условий реакции, определяется принципом Ле Шателье:

а) так как реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), нужно повысить температуру;

б) поскольку разложение PCl_5 ведёт к увеличению числа молей газов, то надо уменьшить давление;

в) смещение равновесия в сторону прямой реакции можно достигнуть увеличением концентрации PCl_5 , и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

Растворы неэлектролитов

План

1. Классификация растворов
2. Растворимость веществ
3. Способы выражения состава растворов
4. Закон Генри
5. Законы Рауля
6. Осмос. Закон Вант-Гоффа
7. Задачи

1. Классификация растворов

Дисперсные системы состоят из нескольких компонентов, составные части которых равномерно распределены друг в друге и не реагируют химически. Дисперсная фаза мелко распределена в дисперсионной среде. Если фаз несколько, их можно отделить друг от друга физическим способом (центрифугировать, сепарировать и т. д.).

Классификация растворов по агрегатному состоянию

Агрегатное состояние дисперсной среды	Агрегатное состояние дисперсной фазы		
	Газовая	Жидкая	Твёрдая
Газовая	Дисперсная система не образуется	Аэрозоли (туманы, облака)	Порошки, аэрозоли (пыли, дымы)
Жидкая	Газовые эмульсии и пены	Эмульсии (нефть, крем, молоко)	Суспензии и золи (пульпа, взвесь, паста, ил)
Твёрдая	Пористые тела	Капиллярные тела (грунт, почва)	Твёрдые гетерогенные системы (сплавы, бетон, композиты)

Раствор является системой, состоящей из двух и более индивидуальных веществ, одно из которых растворитель, другое – растворенное вещество. Каждый из компонентов раствора равномерно распределен в массе другого в виде молекул или ионов. Если раствор образуется смешиванием компонентов одного агрегатного состояния, растворителем является компонент, которого больше в растворе. Если агрегатное состояние компонентов различно, то растворителем является вещество, агрегатное состояние которого не изменяется после образования раствора. В жидком растворе быстро достигается термодинамическое равновесие с минимумом свободной энергии в результате взаимодействия всех составляющих его частиц. Взаимодействие часто бывает близким к химическому и сопровождается большим тепловым эффектом (например: растворение серной кислоты в воде). Иногда оно приближается к простому смешиванию за счёт сил Ван-дер-Ваальса (например: растворение сахарозы в воде).

Классификация растворов по размерам частиц

Система		Дисперсная фаза		Пример
		Диаметр (см)	Название частиц	
Гомогенная	Молекулярно-дисперсная (Истинные растворы)	$< 10^{-7}$	Отдельные молекулы и ионы	Растворы кислот, щелочей, солей
	Тонко-дисперсные (Коллоидные растворы)	$10^{-7} - 10^{-5}$	Мицеллы	Раствор клея, желатины
Гетерогенная	Грубодисперсные (взвеси)	$10^{-5} - 10^{-4}$	Мелкие агрегаты	Глина в воде

2. Растворимость веществ.

Способность вещества растворяться в данном растворителе, всегда ограничена. Количество вещества, которое может раствориться при данной температуре в определенном количестве растворителя, называется растворимостью. Существует несколько способов выражения растворимости: грамм или моль растворенного вещества в 1 л раствора; грамм вещества в 100 г растворителя и др. Растворимость веществ различна. Например: при 25⁰С в 100 г воды растворяется 36 г хлорида натрия и всего лишь 0,00014 г хлорида серебра.

Растворимость веществ в 100 г воды

(масса твёрдых веществ в граммах, объём газов в миллилитрах)

Твёрдые вещества			Газы		
Вещество	20°С	80°С	Вещество	20°С	60°С
AgNO ₃	227,9	635,3	CO ₂	87,8	35,9
K ₂ CO ₃	111,0	139,2	Cl ₂	230,0	1,6
K ₂ Cr ₂ O ₇	12,48	73,01	HCl	44200,0	33900,0
KMnO ₄	6,36	25,0	O ₂	3,1	1,95
MgSO ₄	35,1	54,8	O ₃	28,5	8,0
Na ₂ CO ₃	21,8	45,1	NH ₃	74,3	26,2 (80°С)
NaOH	108,7	314,0	Воздух	27,86 (0°С)	18,58 (25°С)

Раствор, в котором при данной температуре вещество больше растворяться не может, называется насыщенным. Если вещество может

растворяться в данном растворе, то ненасыщенным. Растворимость зависит от следующих факторов:

- природы вещества и растворителя;
- агрегатного состояния вещества и растворителя;
- наличия в растворе посторонних примесей;
- температуры;
- давления (для газов).

Сравнение растворимости в воде веществ с различной химической связью

Признаки сравнения	Вещества				Растворимость в воде
	Cl ₂	HCl	NaCl	H ₂ O	
Вид химической связи	Ковалентная неполярная	Ковалентная полярная	Ионная	Ковалентная полярная	Молекулы воды более полярны, чем частицы растворённого вещества.
Расположение электронов, участвующих в образовании химической связи	Симметрично по отношению к каждому атому хлора.	Не симметрично: смещены к атому хлора.		Не симметрично: смещены к атому кислорода.	Вода – лучший растворитель для веществ с полярными молекулами.
Строение вещества	Симметричная молекула 	Диполь 	Ионы 	Диполь и их ассоциация 	Вода – хороший растворитель для соединений с ионной связью.
Растворимость вещества в воде	Небольшая	Очень хорошая	Хорошая	Растворитель	В воде хуже растворяются вещества с неполярной ковалентной связью.

3. Способы выражения состава растворов

Часто растворы подразделяют на *разбавленные* и *концентрированные*. Но это деление условно. Поэтому прибегают к выражению состава вещества при помощи концентрации.

Концентрация показывает содержание растворенного вещества в определенном массовом или объемном количестве раствора или растворителя.

Способы выражения концентрации растворов

Название	Определение	Формулы	Единицы измерения
Массовая доля (ω)	Масса вещества в 100 г раствора.	$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}}$ $\omega_B = \frac{m_B}{V_{p-ра} \cdot \rho}$	Доли или %
Мольная доля (χ)	Доля вещества или растворителя от общего количества молей.	$\chi = \frac{v_B}{\sum v_i}$ $\chi = \frac{v_{p-рителя}}{\sum v_i}$	Доли или %
Молярная концентрация вещества (C_M)	Количество молей в 1 л раствора.	$C_M = \frac{m_B}{M_B \cdot V}$ $C_M = \frac{v_B}{V}$	Моль/л (М)
Молярная концентрация эквивалента вещества (C_f)	Количество молей эквивалента вещества в 1 л раствора.	$C_f = \frac{m_B}{M_f \cdot V}$ $C_f = \frac{m_B \cdot Z}{M \cdot V}$	Моль/л (н)
Титр (Т)	Масса вещества в 1 мл раствора.	$T = \frac{m_B}{V}$ $T = \frac{C_f \cdot M_f}{1000}$	г/мл
Моляльность (В)	Количество молей вещества в 1000 г растворителя.	$B = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_{p-рителя}}$	Моль/кг

4. Закон Генри.

Строгие законы удается сформулировать только для разбавленных растворов. Растворимость газов в жидкостях подчиняется ЗАКОНУ ГЕНРИ: При постоянной температуре растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором.

$$\chi = kP,$$

где: χ – мольная доля; k – константа Генри; P – парциальное давление газа.

Значения коэффициента Генри для водных растворов некоторых газов при 25°C

Газ	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	Воздух
$k \cdot 10^{-6}$ в мм. рт. ст	65,7	33,3	1,24	53,7	54,7

5. Законы Рауля

Молекулы жидкости перемещаются хаотически с различными скоростями. Молекулы, оказавшиеся у поверхности, движутся вверх за счет кинетической энергии, преодолевают силы межмолекулярного взаимодействия и покидают пределы жидкости (испарение). Находясь в газообразном состоянии, молекулы двигаются хаотически, ударяются о поверхность жидкости, поглощаются ею (конденсация). Если скорости испарения и конденсации жидкости совпадают, то такое состояние называется равновесным. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным паром. Давление насыщенного пара зависит от количества пара и жидкости, наличия и количества воздуха или другого газа, от температуры и природы вещества. Если поверхность жидкости плоская, то давление насыщенного пара при постоянной температуре, величина постоянная. Растворение в жидкости некоторого нелетучего вещества, приведет к уменьшению давления насыщенного пара. Чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше понижение давления пара над раствором. Рауль установил закон.

I ЗАКОН РАУЛЯ: Относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита, равна молярной доле растворенного вещества.

$$\chi = \frac{P_0 - P}{P_0},$$

где: χ – мольная доля;

P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре;

P – давление насыщенного пара растворителя над раствором.

Растворы неэлектролитов не проводят электрический ток. Это, как правило, растворы органических веществ в воде или органических растворителях.

Давление насыщенного пара над раствором уменьшается с увеличением концентрации раствора. Чтобы давление насыщенного пара стало равным внешнему давлению, раствор надо нагреть до более высокой температуры. Температура кипения жидкости – это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно внешнему давлению. Она зависит от природы жидкости и внешнего давления. Для разбавленных растворов повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора.

Раствор, в отличие от чистого растворителя, не превращается целиком в твердое вещество при одной температуре. Кристаллы начинают выделяться при определенной температуре, и по мере понижения её количество кристаллов увеличивается, пока весь раствор не отвердеет. Температура начала кристаллизации раствора – это температура, при которой при охлаждении раствора начинается образование кристаллов. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

II ЗАКОН РАУЛЯ: Повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания разбавленных растворов неэлектролитов, пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы.

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot B$$

$$\Delta T_{\text{отв}} = K \cdot B$$

где: ΔT – изменение температуры

E – эбуллиоскопическая постоянная

K – криоскопическая постоянная

B – моляльность раствора

Эбуллиоскопическая постоянная равна повышению температуры кипения 1 моль вещества в 1 кг растворителя. Не зависит от природы растворителя.

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{кг}/\text{моль}$$

$$E = \frac{\Delta T \cdot M \cdot m_{\text{растворителя}}}{m_{\text{вещества}} \cdot 1000}$$

Криоскопическая постоянная равна понижению температуры замерзания при растворении 1 моль вещества в 1 кг растворителя. $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{кг}/\text{моль}$

$$K = \frac{\Delta T \cdot M \cdot m_{\text{растворителя}}}{m_{\text{вещества}} \cdot 1000}$$

Криоскопические и эбуллиоскопические константы растворителей

Растворитель	K	E	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$
Ацетон	2,4	1,48	– 94,6	56,0
Бензол	5,1	2,57	5,4	80,2
Вода	1,85	0,515	0	100
Камфора	40,0	6,09	174	204
Нитробензол	6,90	5,27	5,7	210,9
Фенол	7,3	3,6	41	182,1
Хлороформ	4,9	3,88	– 63,2	61,2
Четырёххлористый углерод	2,98	5,3	– 23	76,7

6. Осмос. Закон Вант-Гоффа

Осмос – самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или растворы разной концентрации. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более

концентрированный. Количественно осмос описывается законом Вант – Гоффа: Осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

$$\pi = C_m RT$$

π - осмотическое давление;

C_m - молярная концентрация раствора;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

При постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально концентрации и обратно пропорционально молярному объему растворенного вещества. При одинаковых температуре и концентрации разные вещества имеют одно и тоже осмотическое давление. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Давление водяного пара при 20⁰С равно 17,5 мм рт. ст. На сколько понизится давление пара при данной температуре, если в 360 г воды растворить 36,8 г глицерина $C_3H_8O_3$?

Дано:

$$t = 20^0\text{C}$$

$$P_0 = 17,5 \text{ мм рт.ст.}$$

$$m(H_2O) = 360 \text{ г}$$

$$m(C_3H_8O_3) = 36,8 \text{ г}$$

ΔP - ?

$$M(C_3H_8O_3) = 92 \text{ г/моль}$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}$$

Решение

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\nu(C_3H_8O_3)}{\nu(C_3H_8O_3) + \nu(H_2O)}$$

$$\nu(C_3H_8O_3) = \frac{m}{M} = \frac{36,8}{92} = 0,4 \text{ (моль)}$$

$$\nu(H_2O) = \frac{m}{M} = \frac{360}{18} = 20 \text{ (моль)}$$

Общее число молей $0,4 + 20 = 20,4$ моль

$$\frac{\Delta P}{17,5} = \frac{0,4}{20,4} \quad \Delta P = \frac{0,4 \cdot 17,5}{20,4} = 0,343 \text{ мм рт. ст.}$$

Ответ: $\Delta P = 0,343$ мм рт. ст.

Задача 2. Рассчитайте, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$

Дано:

$$m(H_2O) = 250 \text{ г}$$

$$m(C_6H_{12}O_6) = 54 \text{ г}$$

$t_{\text{крист.}}$ - ?

$$M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ г/моль}$$

$$K(H_2O) = 1,86$$

Решение

$$\Delta t_{\text{крист.}} = K \cdot b, \text{ где } b(x) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})}, \text{ тогда}$$

$$\Delta t_{\text{крист.}} = K \cdot \frac{m(x) \cdot 1000}{M \cdot m(p - \text{ля})}$$

$$\Delta t_{\text{крист.}} = 1,86 \cdot \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 250} = 1,86 \cdot 1,2 = 2,232^\circ C$$

$$t_{\text{крист}} = 0 - 2,232 = -2,232^\circ C$$

Ответ: $t_{\text{крист}} = -2,232^\circ C$

Задача 3. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 3 г сахара, при $12^\circ C$ равно 0,82 атм. Определить молекулярную массу сахара.

Дано:

$$t^\circ C = 12^\circ C$$

$$V(p - \text{ра}) = 250 \text{ мл} (0,25 \text{ л})$$

$$m(\text{сахара}) = 3 \text{ г}$$

$$P_{\text{осм.}} = 0,82 \text{ атм.}$$

$M(\text{сахара})$ - ?

$$T = 12 + 273 = 285 K$$

$$R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/К}$$

Решение

$$P_{\text{осм.}} \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \Rightarrow M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P_{\text{осм.}} \cdot V}$$

$$M = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 285}{0,82 \cdot 0,25} = 342 \text{ г/моль}$$

Ответ: $M(\text{сахара}) = 342 \text{ г/моль.}$

Растворы электролитов

План

1. Отступление растворов электролитов от законов разбавленных растворов
2. Теория диссоциации
3. Активность ионов. Ионная сила растворов
4. Диссоциация воды
5. Гидролиз солей
6. Буферные растворы
7. Коллоидные растворы
8. Задачи

1. Отступление растворов электролитов от законов разбавленных растворов

Электролиты – это растворы и расплавы веществ, проводящих электрический ток (проводники второго рода). В водных растворах электролиты имеют осмотическое давление больше вычисленного по закону Вант-Гоффа.

$$\frac{P_{\text{опыт}}}{P_{\text{теор}}} = i$$

i – изотонический коэффициент

$$i(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3, i(\text{BaCl}_2) = 3, i(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2$$

В 1887 г. Аррениус объяснил отступление электролитов от законов разбавленных растворов обратимым распадом электролитов на ионы под действием растворителя. Вследствие этого число деятельных частиц возрастает, что зависит от степени диссоциации. Изотонический коэффициент показывает во сколько раз возросло полное число частиц по сравнению с числом молекул, введенных в раствор.

2. Теория диссоциации

Электролитическая диссоциация – распад вещества в расплавленном и растворенном состоянии на ионы. Электролитами являются кислоты, щелочи и

соли. Электролитическая диссоциация – обратимый процесс. В растворах электролитов одновременно находятся молекулы и ионы.



Растворы электролитов характеризуются *степенью диссоциации* (α – это отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу растворенных молекул: $\alpha = \frac{n}{N}$).

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Степень диссоциации находится опытным путем и выражается в долях единицы или процентах. По значению степени диссоциации все электролиты делятся на слабые, сильные и средние.

Электролиты

Вещества	Сильные $\alpha > 30\%$	Слабые и средние $\alpha < 30\%$
H ₂ O	–	H ₂ O
Соли	Практически все растворимые	HgCl ₂ , соли тяжёлых металлов
Основания:		
Растворимые	Гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов	Водный раствор аммиака NH ₄ OH
Нерастворимые	–	Все
Кислоты		
Бескислородные	HI, HBr, HCl	HF, H ₂ S
Кислородсодержащие	HClO ₄ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃	H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₃ BO ₃ , CH ₃ COOH, органические кислоты.

Степень диссоциации зависит от следующих факторов:

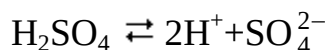
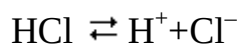
природы растворителя;

разбавления;

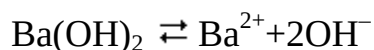
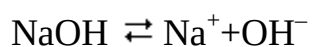
примесей.

температуры;

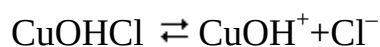
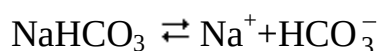
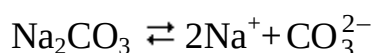
Кислоты диссоциируют на ионы водорода и ионы кислотного остатка:



Щелочи диссоциируют на ионы металла и гидроксид-ионы:



Соли диссоциируют на ионы металла и анионы кислотного остатка:

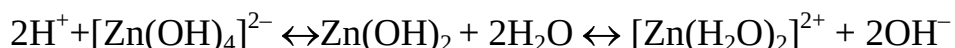


Амфотерные гидроксиды диссоциируют как кислоты и основания.

Амфотерность объясняется небольшим различием прочности связей R–

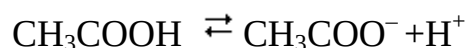
H и

O–H.



В растворе амфотерного электролита существует сложное равновесие, в котором участвуют продукты диссоциации как по типу кислоты, так и по типу основания.

К растворам слабых электролитов применим закон действия масс.

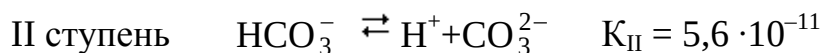


$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Связь между степенью диссоциации и константой равновесия слабого электролита показывает ЗАКОН ОСТВАЛЬДА: С разбавлением

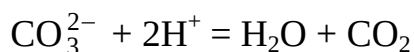
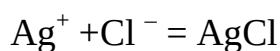
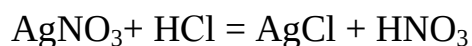
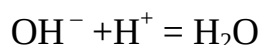
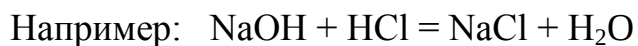
раствора, степень диссоциации слабого электролита увеличивается. $K = \alpha^2 \cdot C$

Диссоциация ступенчатый процесс и для каждой ступени характерно свое значение константы равновесия.



Диссоциация идёт предпочтительнее по первой ступени.

Реакции между электролитами – это реакции между ионами. Реакции ионного обмена сопровождаются образованием слабого электролита, который выделяется в виде осадка, газа или остается в растворе, как малодиссоциирующее соединение.



3. Активность ионов. Ионная сила растворов

Не сильно разбавленные водные растворы сильных электролитов ведут себя так, как будто свободных ионов в них заключено меньше от общего числа. Поэтому введено понятие эффективной концентрации ионов, которую называют активностью (a). *Активность иона или молекулы* – это концентрация, соответственно которой они действуют в химических реакциях. Эта величина аналогична концентрации свободных гидратированных ионов (C). Между общей концентрацией ионов данного вида и их активностью существует соотношений: $a = fC$, где: f – коэффициент активности (величина, суммарно отображающая различные взаимодействия в растворе электролита). f с разбавлением

увеличивается, стремиться к 1 ($\alpha = c$). Показывает насколько поведение ионов в растворе электролита при данной концентрации отклоняется от их поведения при бесконечном разбавлении раствора. Коэффициент активности иона определяется ионной силой раствора. Ионная сила раствора равна полусумме произведений молярных концентраций всех присутствующих ионов на квадраты их зарядов: $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$, где C – молярная концентрация; Z – заряд иона.

Для очень разбавленных растворов (0,01 – 0,05 М) зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора выражается формулой Дебая и Гюккеля: $\lg f = -\frac{1}{2} Z^2 \sqrt{\mu}$.

Коэффициенты активности ионов

Ионная сила	<i>Заряд иона</i>			
	однозарядные	двухзарядные	трехзарядные	четырёхзарядные
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,83
0,0002	0,98	0,94	0,87	0,77
0,0005	0,97	0,90	0,80	0,67
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,002	0,95	0,81	0,64	0,45
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,18
0,02	0,87	0,57	0,28	0,12
0,05	0,84	0,50	0,21	0,06
0,1	0,81	0,44	0,16	0,04
0,2	0,80	0,41	0,14	0,03
0,3	0,81	0,42	0,14	0,03
0,4	0,82	0,45	0,17	0,04
0,5	0,84	0,50	0,21	0,06
0,6	0,87	0,56	0,27	0,10
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85

4. Диссоциация воды

Вода является очень слабым электролитом. В малой степени молекулы воды диссоциируют в соответствии с уравнением:



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

Учитывая, что концентрация ионов очень мала, а концентрация воды практически не меняется, выразим концентрации ионов и молекул в выражении равновесными концентрациями.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \rightleftharpoons \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Считая концентрацию молекул воды, находящихся в равновесии с её ионами, практически постоянной величиной и объединяя её с константой диссоциации, получаем:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Это ионное произведение воды, постоянная величина.

Определим концентрацию молекул воды в 1 литре.

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Определим значение ионного произведения воды:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Определим концентрации ионов:

$$[\text{H}] = [\text{OH}] = \sqrt{K_{\text{B}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Значение ионного произведения воды является исходной величиной для расчетов концентраций ионов в водных растворах и для количественной характеристики их кислотности и основности. Для удобства пользуются величиной рН раствора или рОН.

pH – значение десятичного логарифма молярной концентрации ионов водорода, взятого с отрицательным знаком.

$$[\text{H}^+] = 10^{-pH}$$

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

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

Если $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, $pH = 7$ - раствор нейтральный;

если $[H^+] > [OH^-] > 10^{-7}$, $pH < 7$ - раствор кислый;

если $[H^+] < [OH^-] < 10^{-7}$, $pH > 7$ - раствор щелочной.

$$pH + pOH = 14$$

При повышении концентрации ионов водорода в 10 раз, величина pH увеличивается на 1. При понижении концентрации ионов водорода в 10 раз, величина pH уменьшается на 1. Значения pH изменяются в пределах от 0 до 14, но это условно, т.к. 10 М раствор HCl имеет значение pH равное – 2,02, а 10 М раствор KOH имеет значение $pH + 15,79$. Приблизительно pH можно определить индикаторами, меняющими окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Изменение окраски индикаторов в различных средах

Индикатор	Интервал перехода pH	Окраска в кислой среде	pH	Окраска в щелочной среде	pH
Лакмус	5-8	Красная	<5,1	Синяя	>8
Метилоранж	3,1-4,4	Красная	<3,1	Желтая	>4,4
Фенолфталеин	8,3-10	Бесцветная		Розовая	>10

Величина pH , до которой титруют раствор с данным индикатором, называется показателем титрования pT .

$$pT = -\lg K \text{ ионизации}$$

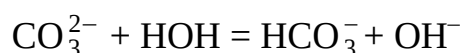
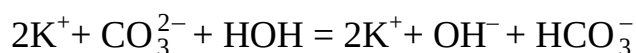
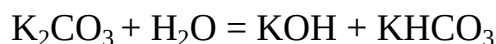
Для фенолфталеина pT равен 9,0; для метилоранжа pT равен 4,0; для лакмуса pT равен 7,0. Интервал перехода окраски индикатора колеблется от $(pT+1)$, до $(pT-1)$.

5. Гидролиз солей

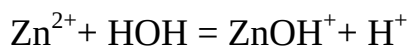
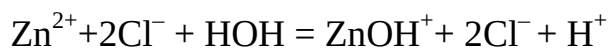
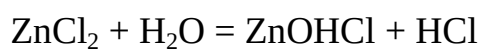
Гидролиз – химическое взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, сопровождающееся изменением реакции среды. Гидролизу подвергаются соли,

образованные слабым электролитом. Если соль образована сильной кислотой и сильным основанием, то она не подвергается гидролизу. Например: NaCl , KNO_3 .

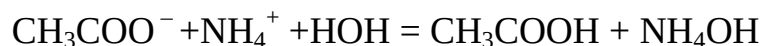
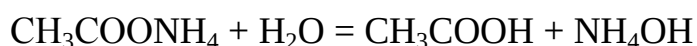
Соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, подвергаются гидролизу с образованием слабой кислоты или кислой соли, среда раствора щелочная. Это *гидролиз по аниону*. Он характерен для K_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , K_3PO_4 .



Соли, образованные катионами слабого основания и анионами сильной кислоты подвергаются гидролизу с образованием слабого основания или основной соли, среда раствора кислая. Это *гидролиз по катиону*. Он характерен для NH_4Br , ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.



Соли, образованные катионами слабого основания и анионами слабой кислоты, подвергаются гидролизу с образованием слабой кислоты и слабого основания или основной соли и слабой кислоты или кислой соли и слабого основания, среда раствора нейтральная. Это *гидролиз по катиону и аниону*. Он характерен для $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.



Гидролиз ступенчатый процесс, идет преимущественно по первой ступени. Количественно гидролиз характеризуется степенью и константой гидролиза.

$$h = \frac{C_{\Gamma}}{C_{\text{общ}}}, \text{ где } h - \text{степень гидролиза};$$

C_{Γ} – концентрация гидролизованной части;

$C_{\text{общ}}$ – молярная концентрация соли.

$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}}}$ гидролиз по аниону	$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{о}}}$ гидролиз по катиону	$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}} \cdot K_{\text{о}}}$ гидролиз по катиону и аниону
--	---	--

где: K_{Γ} – константа гидролиза;

$K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды;

$K_{\text{о}}$ – константа диссоциации слабого основания;

$K_{\text{к}}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

Вычисление pH, константы и степени гидролиза

Тип гидролиза	pH	K_{Γ}	h_{Γ}
По катиону	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{о}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{с}}$	$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}$	$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{соли}}}}$
По аниону	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{к}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{с}}$	$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ты}}}$	$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{соли}}}}$
По катиону и аниону	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{к}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{о}}$	$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{к-ты}}}$	$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{к-ты}}}}$

$C_{\text{с}}$ – молярная концентрация соли

6. Буферные растворы

Буферные растворы – это системы, pH которых не изменяется при прибавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи и почти не изменяются от разбавления. Буферные рстворы

образуют слабые кислоты и их соли, слабые основания и их соли или смеси солей многоосновных кислот.

Типы буферных растворов

Название буферной смеси	Состав	pH
Формиатная	$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$	3,7
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,7
Аммиачная	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,25
Фосфатная	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,6
Карбонатная	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	8,3

Механизм действия буферных растворов

CH_3COOH	CH_3COOH
$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow$	CH_3COOH + NaCl
	слабый электролит
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
	слабый электролит
CH_3COONa	CH_3COONa

Формулы для расчета pH буферных растворов

Тип буферного раствора	Формула
Растворы, образованные слабой кислотой и ее солью	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоты}} - \lg C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}$
Растворы, образованные слабыми основаниями и их солями	$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{основания}} + \lg C_{\text{основания}} / C_{\text{соли}}$
Раствор, образованный одно- и двухзамещенной солью	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоты}} - \lg C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} / C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$

где, pK – силовой показатель кислоты, основания: $\text{pK} = -\lg K$

Уровень pH буферной смеси зависит от силового показателя (pK) слабой кислоты (основания).

Буферная ёмкость – пределы действия буферного раствора. Измеряется количеством молей эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 литру буферного

раствора, чтобы изменить рН буферного раствора на единицу. Чем больше концентрация компонентов буферного раствора, тем больше ёмкость.

$$B = 2,3 \frac{C_A \cdot C_B}{C_A + C_B}$$

где, В— буферная ёмкость,

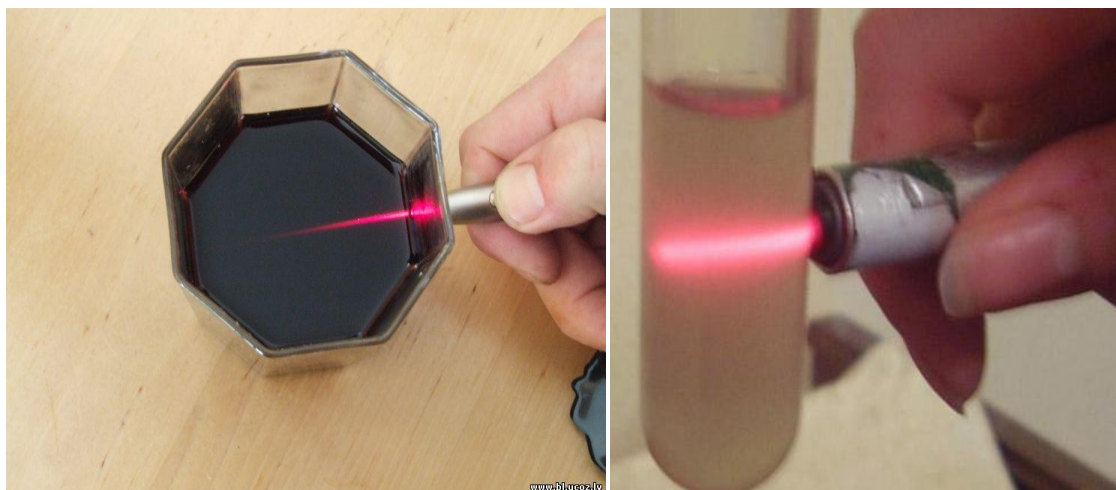
C_A — молярная концентрация эквивалента кислоты или основания

C_B — молярная концентрация эквивалента соли.

7. Коллоидные растворы

Гетерогенные системы, в которых одно вещество (*дисперсная фаза*) равномерно распределено в другом (*в дисперсной среде*) называются *дисперсными*.

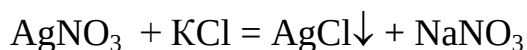
Дисперсные системы, размер частиц которых лежит в интервале 10^{-7} - 10^{-5} см, называются *коллоидными системами или золями*. Коллоидная частица имеет сложное строение. Она состоит из агрегатов молекул и ионов. Одним из способов получения коллоидных растворов являются *химические методы конденсации*. При химической конденсации используют любые реакции, в результате которых образуются труднорастворимые соединения: гидролиза, обмена, нейтрализации, окисления — восстановления. Другой метод — диспергирование. Чтобы отличить коллоидный раствор от истинного надо пропустить луч света через раствор. Истинный раствор оптически прозрачный, свет проходит через раствора. В коллоидном растворе наблюдается эффект Тиндаля (рассеивание света), т.к. раствор оптически не прозрачен.



При получении золей химическим методом следует соблюдать следующие правила:

1. Золи получают, смешивая *очень разбавленные растворы* реагирующих веществ.
2. Необходим *избыток* одного из реагентов.
3. Приливать раствор один к другому следует *медленно*.

Рассмотрим процесс образования гидрозоль (среда – вода) и строение коллоидных частиц на примере гидрозоль хлорида серебра, который образуется при соблюдении перечисленных выше условий в результате реакции:



При медленном приливании раствора хлорида калия к раствору нитрата серебра в системе сначала образуются нейтральные кристаллические *агрегаты* состава $m[\text{AgCl}]$. *Агрегаты на своей поверхности адсорбируют ионы элементов, которые входят в состав их кристаллической решетки и находятся в растворе в избытке (правило Панета-Фаянса).*

В нашем примере на поверхности AgCl будут адсорбироваться ионы Ag^+ (они в избытке) и агрегаты приобретут положительный заряд. Ионы, адсорбирующие на поверхности кристаллического агрегата, называются *потенциалоопределяющими* или *зарядообразующими ионами*. Кристаллический агрегат вместе с потенциалопределяющими

ионами Ag^+ составляет *ядро*. К заряженному ядру притягиваются ионы противоположного знака (противоионы), находящиеся в растворе в избытке (NO_3^-), образуя *два слоя: адсорбционный и диффузный*. Ядро вместе с противоионами адсорбционного слоя *составляет коллоидную частицу* или *гранулу*. Коллоидная частица с противоионами диффузного слоя называется *мицеллой*.

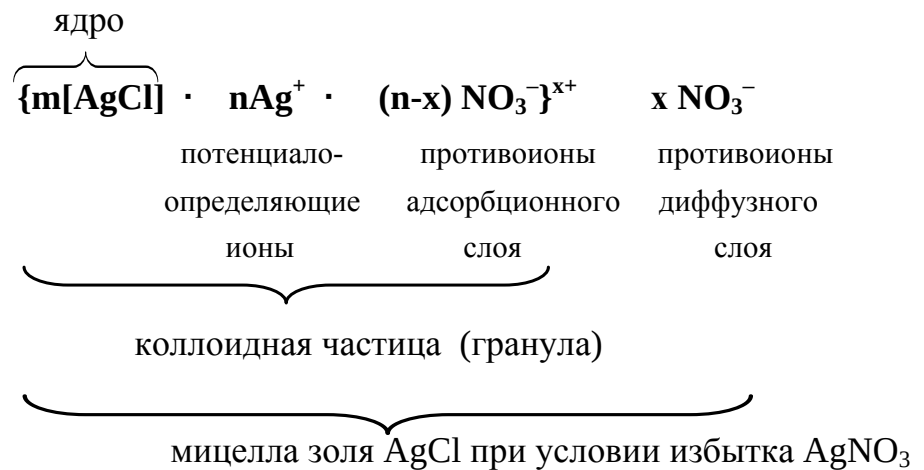
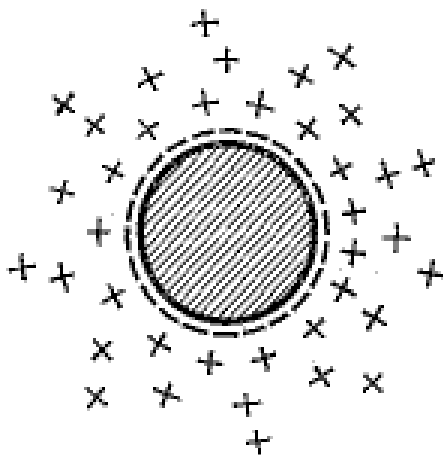
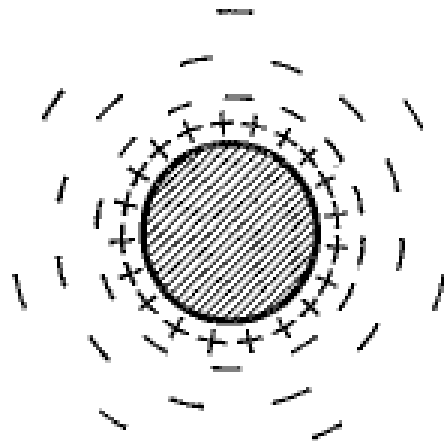


Схема мицеллы золя AgCl при условии избытка KCl



Электроотрицательные
коллоиды



Электрположительные
коллоиды

Если каким-либо путем заряд коллоидных частиц уменьшить или полностью уничтожить, то диффузный слой разрушится и коллоидные

частицы начнут слипаться и укрупняться (коагуляция), затем выпадут в осадок (седиментация).

Коагуляцию чаще вызывают действием электролитов-коагулянтов. Коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы и чем больше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующее действие.



Минимальная концентрация электролита, вызывающая за определенный промежуток времени определенный видимый эффект коагуляции (изменение цвета, помутнение, появление осадка) называется *порогом коагуляции* или *критической концентрацией* (C_n , ммоль/л)

$$C_n = \frac{V_{\text{э}} \cdot C(f(x))}{V_{\text{э}} + V_{\text{з}}},$$

где C_n - порог коагуляции (моль/м³ или ммоль/л),

$V_{\text{э}}$ - объём прилитого электролита (м³),

$V_{\text{з}}$ - объём коагулирующего золя (м³),

$C(f(x))$ - молярная концентрация эквивалента электролита (Моль/м³).

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью электролита*: $\rho = \frac{1}{C_n}$.

Порог коагуляции для сильно заряженных частиц имеет вид:

$$C_n = \text{const} : Z^6,$$

где Z – валентность иона-коагулянта. Если принять γ для одновалентного иона за единицу, то получаем:

$$C^+ : C_n^{++} : C_n^{+++} = 1 : (1 : 2^6) : (1 : 3^6) = 1 : 1/64 : 1/729 = 729 :$$

11: 1.

Следовательно, пороги коагуляции (γ) электролитов с одно-, двух- и трехзарядными ионами относятся как ряд числе, то есть *чем выше заряд иона, тем сильнее выражается его коагулирующая способность.*

Известно *правило Шульце-Гарди*, или *правило значности*: коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

При движении мицеллы под действием электрического поля она распадается на две части: коллоидная частица перемещается к одному электроду, а противоионы диффузного слоя – к другому. Явление перемещения во внешнем электрическом поле коллоидной частицы (гранулы) называется *электрофорезом*, а перенос жидкой дисперсной среды – *электроосмосом*.

Коллоиды характеризуются следующими свойствами:

Набухание – осмотическое всасывание жидкости в массу сухого коллоида.

Пептизация – (аналогично растворению) переход материала в жидкую среду в виде коллоидной дисперсной фазы с образованием золя.

Диссолюция – крайний случай пептизации, т.е. вещество переходит в раствор в виде молекул.

Синерезис – выделение дисперсной среды при длительном хранении за счет уплотнения структуры. Объем студня уменьшается, отделяется жидкий экссудат.

Тиксотропия – изотермический процесс перехода геля в золь при механическом воздействии на гель и обратный переход золя в гель при спокойном состоянии.

ЗАДАЧИ

Задача 1. В 380 г воды растворили 20 г NaCl. Какова массовая доля соли в растворе?

Дано:

$$m(H_2O) = 380г$$

$$m(NaCl) = 20г$$

$$\omega(NaCl) - ?$$

Решение

$$1. m(p - pa) = m(H_2O) + m(NaCl) = 380 + 20 = 400(г)$$

$$2. \omega(x) = \frac{m(x)}{m(p - pa)} \quad \omega(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m(p - pa)} = \frac{20}{400} = 0,05$$

$$\text{Ответ: } \omega(NaCl) = 0,05$$

Задача 2. Сколько молей BaCl₂ необходимо взять для приготовления 2 л 0,1м раствора?

Дано:

$$V(p - pa) = 2л$$

$$C(BaCl_2) = 0,1\text{моль} / л$$

$$\nu - ?$$

Решение

$$C(x) = \frac{\nu(x)}{V} \Rightarrow \nu(x) = C(x) \cdot V$$

$$\nu(BaCl_2) = C(BaCl_2) \cdot V = 2 \cdot 0,1 = 0,2\text{моль}$$

$$\text{Ответ: } \nu(BaCl_2) = 0,2\text{моль}$$

Задача 3. Массовая доля КОН в растворе 10%. Какова моляльная концентрация раствора?

Дано:

$$\omega\%(KOH) = 10\%$$

$$b(KOH) - ?$$

$$M(KOH) = 56г / \text{моль}$$

$$0,1$$

Решение

I способ решения (по формуле):

$$b(x) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - ля)}$$

$$b(KOH) = \frac{m(KOH) \cdot 1000}{M(KOH) \cdot m(H_2O)} = \frac{10 \cdot 1000}{56 \cdot 90} = 1,98\text{моль} / кг$$

$$\text{Ответ: } b(KOH) = 1,98\text{моль} / кг$$

Задача 4. Вычислить ионную силу раствора и активность ионов в 0,025м растворе CuSO₄.

Дано:

$$[Cu^{2+}] = 0,025 \text{ моль / л}$$

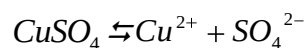
$$[SO_4^{2-}] = 0,025 \text{ моль / л}$$

$$\mu - ?$$

$$a_{Cu^{2+}} - ?$$

$$a_{SO_4^{2-}} - ?$$

Решение:

1. Находим ионную силу раствора (μ):

Это бинарный электролит, состоящий из двухвалентных ионов, поэтому

$$\mu = 4 \cdot c = 4 \cdot 0,025 = 0,1$$

2. Коэффициент активности находим по таблице приложения: $f = 0,44$

3. Активность будет равна: $a = f \cdot c$

$$a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,025 \cdot 0,44 = 0,011 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $\mu = 0,1$; $a = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$

Задача 5. Определить pH водного раствора, если концентрация катионов водорода в нём составляет 10^{-5} моль/л.

Дано:

$$[H^+] = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$pH - ?$$

Решение

1. Так как концентрация катионов водорода в растворе мала, можно воспользоваться формулой:

$$pH = -\lg [H^+]$$

$$pH = -\lg 10^{-5} = -(-5) = 5$$

Ответ: $pH = 5$

Задача 6. Вычислить pH и pOH 1м раствора хлорида аммония NH_4Cl .

Решение: NH_4Cl – соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (\lg 1,76 \cdot 10^{-5}) - \frac{1}{2} \lg 1 = 7 - 2,38 = 4,62.$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 4,62 = 9,38$$

Ответ: $pH = 4,62$, $pOH = 9,38$

Задача 7. Вычислить pH смеси 0,03 н раствора уксусной кислоты CH_3COOH с 0,1н раствором CH_3COONa , если силовой показатель кислоты $pK = 4,8$.

Дано:

$$pK(CH_3COOH) = 4,8$$

$$C(f(CH_3COOH)) =$$

$$= 0,003 \text{ моль/л}$$

$$C(f(CH_3COONa)) =$$

$$= 0,1 \text{ н}$$

$$pH - ?$$

Решение:

Так как $M(f) = M$ для CH_3COOH и для CH_3COONa , то для этих веществ $C = C(f)$

$$pH = pK_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$pH = 4,8 - \lg \frac{0,03}{0,1} = 4,8 - \lg 0,3 = 4,8 - (-0,52) = 5,32$$

Ответ: $pH = 5,32$

Задача 8. Сколько 0,5 м раствора ацетата натрия CH_3COONa нужно прибавить к 100 мл 2м раствора уксусной кислоты CH_3COOH , чтобы получить буферный раствор с $pH = 4$?

Дано:

$$C(CH_3COONa) = 0,5 \text{ моль/л}$$

Решение:

$$pH = pK - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 4,76 - 4,00 = 0,76$$

$$\lg 0,76 = 5,754$$

Следовательно, отношение концентрации кислоты к концентрации соли должно быть равно $5,754 : 1$.

2. Находим концентрацию кислоты в буферной системе:

$$\text{в } 1000 \text{ мл } 2 \text{ м раствора} \quad - \quad 2 \text{ моль } CH_3COOH$$

$$\text{в } 100 \text{ мл } 2 \text{ м раствора} \quad - \quad 0,2 \text{ моль } CH_3COOH$$

3. Зная концентрацию кислоты, находим концентрацию соли в

буферной системе, она должна быть равна $0,2 : 5,754 = 0,03475 \text{ моль}$.

4. Находим количество 0,5 м раствора ацетата натрия CH_3COONa , содержащего 0,03475 моль.

в 1000 мл 0,5м р-ра – 0,5 моль CH_3COONa
 в X мл 0,5м р-ра – 0,03475 моль CH_3COONa

$$X = \frac{0,03475 \cdot 1000}{0,5} = 69,5 \text{ мл}$$

Задача 9. В каких молярных соотношениях следует взять растворы солей состава NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , чтобы получить буферную систему с $\text{pH} = 6$?

Решение:

1. По условию задачи нам известно лишь величина pH . Поэтому по величине pH находим концентрацию ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 6 \text{ или } \lg [\text{H}^+] = -6. \text{ Отсюда } [\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

2. В данной буферной системе в качестве кислоты выступает ион H_2PO_4



$$K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}.$$

3. Зная, концентрацию ионов водорода и величину константы диссоциации кислоты, вычисляем отношение концентрации кислоты к концентрации соли в данной буферной системе:

$$[\text{H}^+] = K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} \text{ или } [\text{H}^+] = K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}$$

отсюда

$$\frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 16,1$$

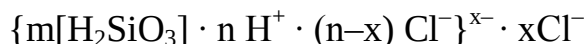
Задача 10. Золь кремниевой кислоты H_2SiO_3 , был получен при взаимодействии растворов K_2SiO_3 и HCl . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрической поле движутся к катоду.

Решение: К катоду перемещаются катионы, следовательно, коллоидные частицы имеют положительный заряд, поэтому потенциалоопределяющими ионами будут положительно заряженные

ионы H^+ , следовательно в избытке HCl , а противоионами будут ионы Cl^- .
Данный золь образуется по реакции:



Схема мицеллы золя кремниевой кислоты:



Задача 11. В каждую из трех колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1н $NaNO_3$; во вторую – 0,012 л 0,1н раствора $Ca(NO_3)_2$; в третью – 0,007 л 0,001н раствора $Al(NO_3)_3$. Вычислить пороги коагуляции электролитов и определить знак заряда частиц золя.

Дано:

$$V(f(AgCl)) = 0,01 \text{ л}$$

$$V(NaNO_3) = 0,002 \text{ л}$$

$$C(f(NaNO_3)) = 1 \text{ моль/л}$$

$$V(CaNO_3) = 0,012 \text{ л}$$

$$C(f(CaNO_3)) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V(Al(NO_3)_3) = 0,007 \text{ л}$$

$$C(f(Al(NO_3)_3)) = 0,001 \text{ моль/л}$$

$$C_{п}(NaNO_3) = ?$$

$$C_{п}(CaNO_3) = ?$$

$$C_{п}(Al(NO_3)_3) = ?$$

Решение:

Порог коагуляции ($C_{п}$) рассчитывают по

$$\text{формуле: } C_{п} = \frac{V_э \cdot C(f(x))}{V_э + V_з}.$$

Рассчитаем пороги коагуляции добавляемых электролитов к золю:

$$\begin{aligned} \text{а) } C_{п}(NaNO_3) &= \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,01} = \frac{2}{0,012} = \\ &= 166,7 \text{ ммоль/л;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) } C_{п}(CaNO_3) &= \frac{0,01 \cdot 0,012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = \frac{0,12}{0,022} = \\ &= 5,45 \text{ ммоль/л;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{в) } C_{п}(AlNO_3) &= \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = \frac{0,007}{0,017} = \\ &= 0,41 \text{ ммоль/л.} \end{aligned}$$

Добавляемые электролиты $NaNO_3$; $Ca(NO_3)_2$; $Al(NO_3)_3$ содержат анион NO_3^- и катионы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} разной зарядности. Наименьший порог коагуляции у нитрата алюминия, следовательно, частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

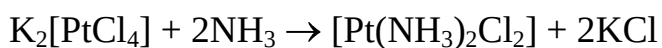
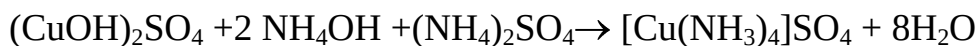
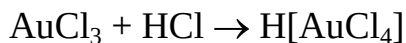
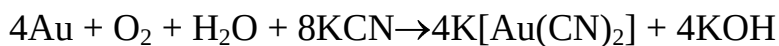
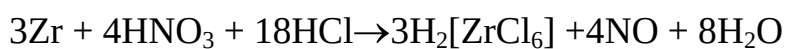
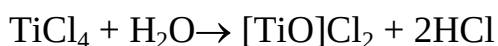
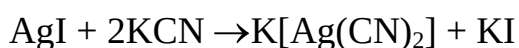
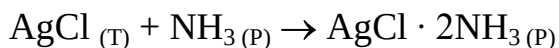
Комплексные соединения

План

1. Понятие о комплексных соединениях. Способы получения
2. Теория А. Вернера
3. Диссоциация комплексных соединений, их устойчивость
4. Номенклатура
5. Изомерия
6. Применение
7. Задачи

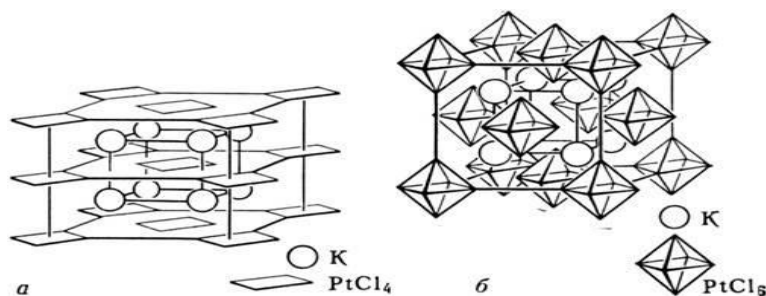
1. Понятие о комплексных соединениях. Способы получения

Известна большая группа веществ, образующаяся сочетанием простых соединений. Такие соединения называются *комплексными* или *координационными*. Реакции комплексообразования могут протекать между веществами, находящимися в любом агрегатном состоянии, но наиболее многочисленны в жидких растворах. Например:



Комплексное соединение – это вещество, в узлах кристаллической решетки которого находятся сложные частицы, построенные за счёт координации одним атомом (или несколькими) нейтральных молекул и

ионов и способное к существованию при переходе вещества в расплавленное или растворенное состояние.



2. Теория А. Вернера

Координационные (комплексные) соединения (КС)

Нобелевская премия по химии
Швейцарский химик Альфред Вернер (1866-1919)



В 1893 г. А.Вернер предложил теорию строения комплексных соединений, получившую название координационной теории.

Центром комплексного соединения является центральный атом или комплексообразователь. Как правило, в этой роли выступает положительный ион металла. Наиболее характерно комплексообразование для переходных металлов. Молекулы и ионы, непосредственно связанные с центральным атомом называются *лигандами* (молекулы воды, аммиака, органические амины, фосфины и др., ионы – кислотные

остатки Cl-, OH- и др.). Количество связей, которые центральный атом может образовать с лигандами, называется *координационным числом* (к.ч.). Лиганды могут занимать в комплексе 2 и более (до 8) координационных мест за счёт образования с комплексообразователем соответствующего числа химических связей.

Строение комплексного соединения



9

Значение координационных чисел для некоторых комплексообразователей:

к.ч. = 6 Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Pt^{4+}

к.ч. = 4 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+}

к.ч. = 2 Ag^+ , Au^+

Насыщение координационных возможностей центрального атома происходит, прежде всего, за счёт нейтральных лигандов, а затем присоединяются кислотные остатки.

Центральный атом вместе с лигандами образуют внутреннюю координационную сферу комплексного соединения, которую заключают в квадратные скобки. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Частицы, не входящие в состав внутренней сферы, образуют внешнюю

координационную сферу, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы. *Комплексные ионы в зависимости от заряда могут быть:*

катионами $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$,

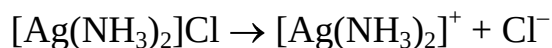
анионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$,

неэлектролитами $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$.

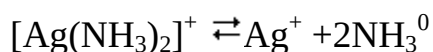
Если лиганд образует с центральным атомом одну связь, называется *монодентантным* (NH_3 , H_2O , Cl^-). Существуют бидентантные, тридентантные и т.д. лиганды. Если в комплекс входят полидентантные лиганды, то общее число лигандов в комплексе снижается, хотя число образованных комплексообразователем связей остается неизменным. Координационное число правильнее определять как число σ - связей, образуемых им с лигандами.

3. Диссоциация комплексных соединений, их устойчивость

Комплексные соединения диссоциируют так, что внутренняя сфера ведет себя как единое целое, представляет собой катион или анион. Первичная диссоциация происходит по типу сильных электролитов.



Диссоциация внутренней сферы комплекса называется *вторичной диссоциацией*, протекает по типу слабых электролитов. Характеризуется наличием равновесия между комплексом, центральным атомом и лигандами.



Диссоциация комплексных ионов может быть описана на основе закона действующих масс, с помощью константы равновесия, называемой константой нестойкости комплекса.

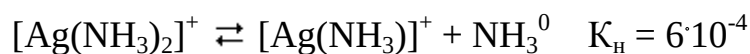
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Иногда вместо константы нестойкости используют обратную величину – константу устойчивости:

$$K_y = \frac{1}{K_n}$$

$$K_y = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^-]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

Диссоциация комплексов протекает ступенчато и каждая ступень характеризуется своей константой нестойкости.



Общая константа нестойкости равна произведению всех констант нестойкости, последовательных ступеней диссоциации комплекса.

$$K_n[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-8}$$

Константа нестойкости служит мерой устойчивости комплекса. Чем меньше константа нестойкости, тем более устойчив комплекс. Прочность комплекса возрастает с увеличением его координационного числа. Для многих комплексов справедливо ПРАВИЛО 18 ЭЛЕКТРОНОВ: Комплекс будет устойчив, если сумма электронов, предоставляемых лигандами, и электронов внешней и предвнешней (для переходных металлов) оболочки равно 18, т.к. возникает электронная конфигурация атомов благородного газа.

4. Номенклатура

С 1963 года используется рациональная номенклатура. При составлении названий комплексных соединений вначале указывается анион, затем в родительном падеже – катион. В названии комплексного иона в определённом порядке перечисляются все её составные части (лиганды ионного происхождения, молекулярного). Лиганды перечисляются в алфавитном порядке, а число одинаковых лигандов указывается греческими числительными. К латинскому названию анионного лиганда добавляется окончание – о. Лиганды называются так:

H ₂ O – акво	NH ₃ – амин	Cl ⁻ – хлоро	CN ⁻ – циано
-------------------------	------------------------	-------------------------	-------------------------

Комплексообразователь указывается последним. Если комплексообразователь входит в состав катиона – по-русски, в состав аниона – по-латински с окончанием -ат и указанием его валентности.

Например:

$K_2[PtCl_4]$ – тетрахлороплатинат (IV) калия

$[Al(H_2O)_5OH]SO_4$ - сульфатгидросопентааквоалюминия

$[Co(NH_3)_3Cl_3]$ – трихлоротриамминкобальт

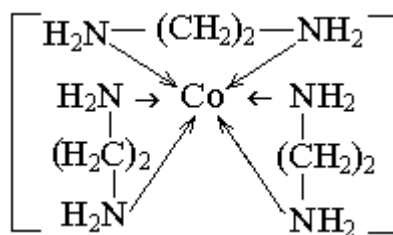
Существует несколько способов классификации комплексных соединений:

1. Одноядерные (ионные, молекулярные, монодентантные, полидентантные).
2. Многоядерные.

Комплексы, содержащие ионные и молекулярные монодентантные лиганды

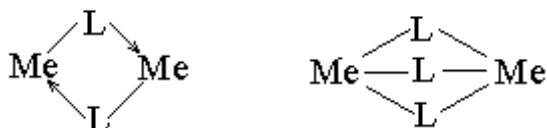
Название	Лиганды	Формула КС
Гидроксокомплекс	OH^-	$Na_2[Zn(OH)_4]$
Хлорокомпелкс	Cl^-	$[AuCl_2]^-$
Цианокомплекс	CN^-	$[Au(CN)_2]^-$
Роданокомплекс	SCN^-	$[Co(SCN)_4]^{2-}$
Аквакомплекс	H_2O	$[Cr(H_2O)_5]Cl_3$
Аммиакаты	NH_3	$[Cu(H_2O)_4]SO_4$

Полидентантные лиганды содержат не менее двух донорных атомов, расположенных в частице лиганда на расстоянии друг от друга, достаточном для их размещения на двух и более координационных местах вокруг комплексообразователя.



Подобную структуру имеют гемоглобин (комплексобразователь Fe^{3+}), хлорофилл (комплексобразователь Mg^{2+}).

Многоядерные комплексные соединения содержат лиганды с несколькими неподеленными электронными парами и способные образовывать связи с двумя комплексобразователями, играя роль мостиковых групп между ними.



К многоядерным комплексным соединениям относятся изополикислоты, гетерокислоты и их соли.

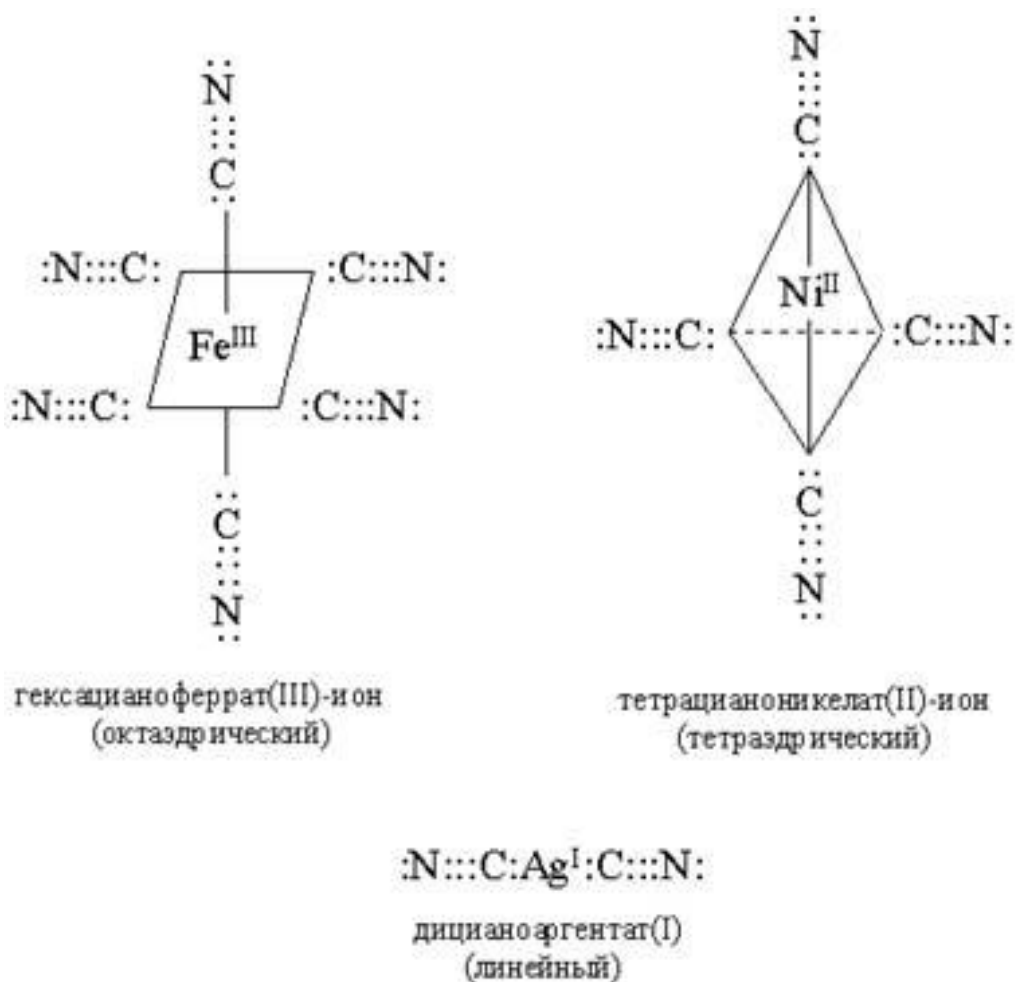
Метод валентных связей объясняет взаимодействие комплексобразователя с лигандами, как донорно-акцепторное. Орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется электронной структурой комплексобразователя, числом и природой электронной структуры лигандов. Гибридизация определяет геометрию молекул.

При к.ч. = 2, оба лиганда располагаются на одной прямой с комплексобразователем по разные стороны, это объясняется направленностью его двух sp -гибридных атомных орбиталей.

Например: $[\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Cu} \leftarrow \text{NH}_3]$

При к.ч. = 4, четыре лиганда могут располагаться либо в вершинах квадрата, центр которого-комплексобразователь, либо в вершинах тетраэдра, в центре которого комплексобразователь. В первом случае наблюдается dsp^3 гибридизация, во втором – sp^3 или d^3s .

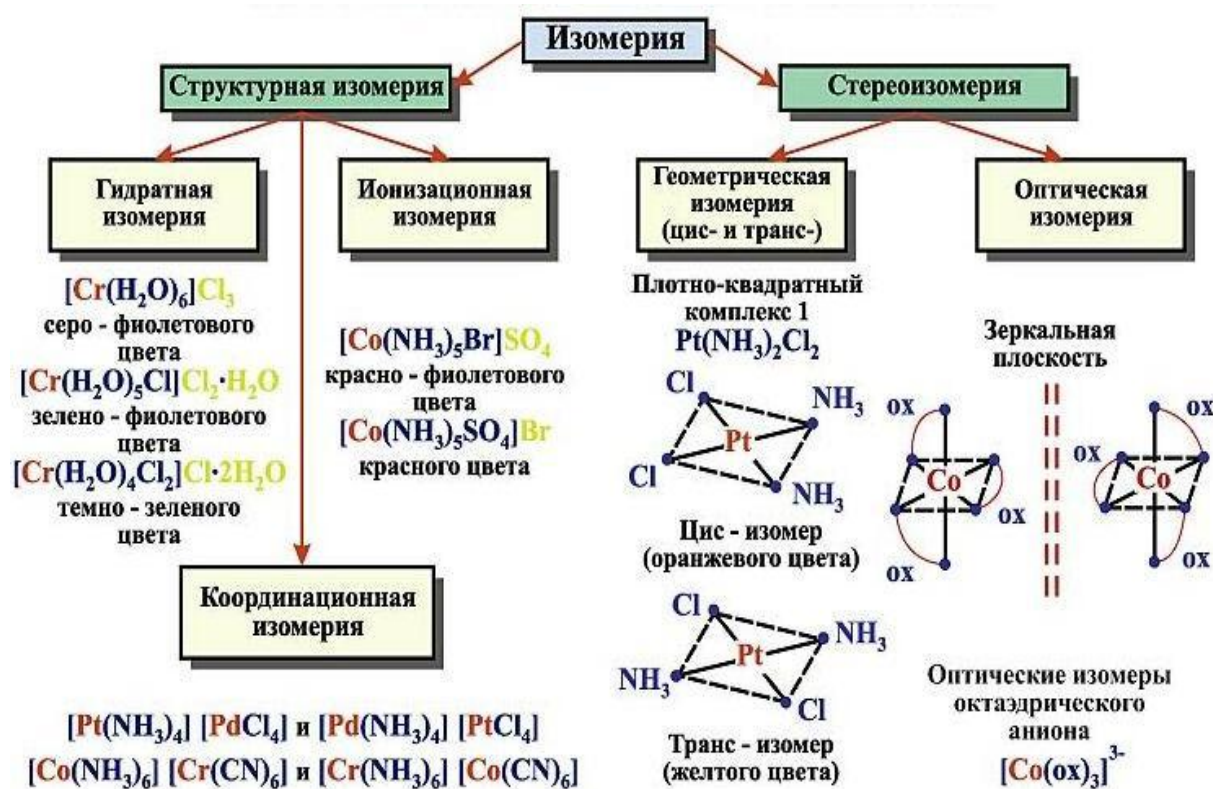
При к.ч. = 6, шесть лигандов располагаются в вершинах октаэдра, в центре – комплексообразователь. В этом случае могут встречаться различные изомеры.



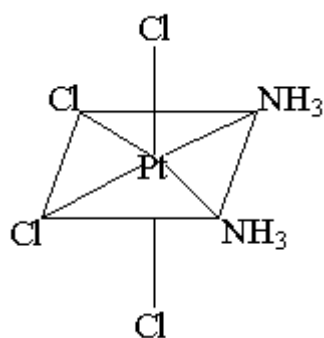
При различных лигандах форма октаэдра несколько искажается, при одинаковых лигандах тоже, если комплексообразователь содержит в своих d-орбиталях несвязывающие электроны, не симметрично расположенные относительно лигандов, т.е. комплекс обладает внутренней симметрией. В результате искажения системы образуется комплекс, имеющий тетрагональную симметрию, при которой четыре лиганда расположены ближе к комплексообразователю, чем два других, расположенные по разные стороны от него (транс-положение).

5. Изомерия

Изомерия – явление, когда вещества имеют одинаковый состав, разное строение и различные свойства.

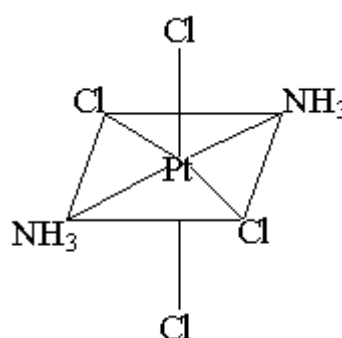


Геометрическая (цис-транс) изомерия проявляется для комплексов с разнородными лигандами. Например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



транс-

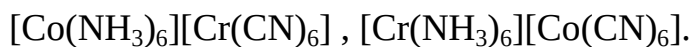
(оранжевый)



цис-

(желтый)

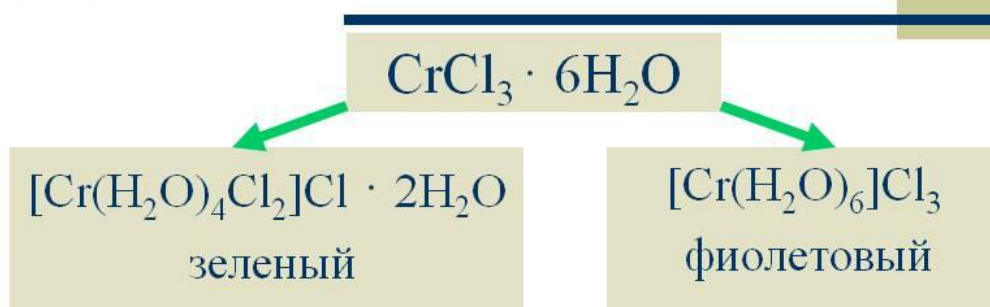
Координационная изомерия выражается в различной координации двух типов лигандов относительно двух различных комплексообразователей.



Ионизационная изомерия проявляется в неодинаковом распределении анионов между внутренней и внешней сферами.



Комплексные соединения Cr^{III}



+ H_2O , $-t^\circ$ (охлаждение)

- H_2O , + H_3O^+ , $+t^\circ$ (нагревание)



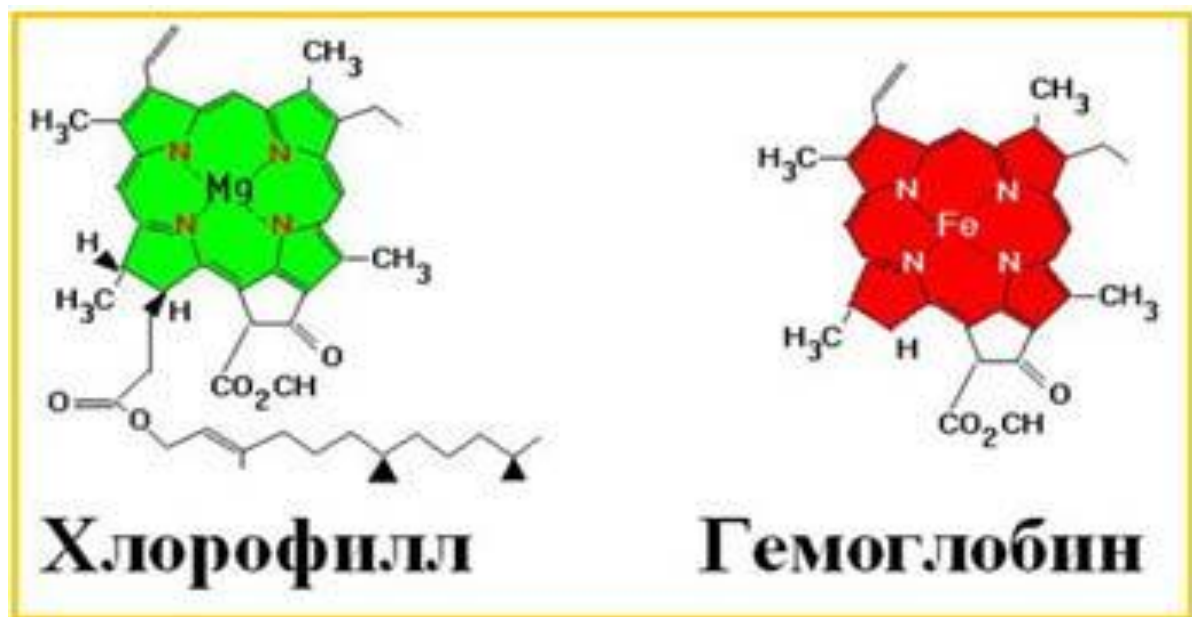
6. Применение

Комплексные соединения находят широкое применение для:

1. Выделения и очистки платиновых металлов
2. В процессе разделения редкоземельных и щелочных металлов
3. Используются в химическом анализе для обнаружения ионов
4. Очистки парогенераторов от накипи
5. Для выведения камней из почек и ядов и организма
6. В качестве химических катализаторов

7. При растворении труднорастворимых солей

8. В фотографии



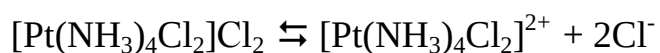
ЗАДАЧИ

Задача 1. Какова формула комплексного соединения, имеющего состав: Cr^{3+} , Cl^- , H_2O , если координационное число комплексообразователя равно 6.

Решение: Исходя из того, что комплексообразователями чаще всего являются положительно заряженные ионы металлов, а лигандами – ионы кислотных остатков, нейтральные, либо легко поляризующие молекулы, запишем: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Задача 2. Сколько ионов хлора образуется по первой ступени при диссоциации комплексного соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$?

Решение: Запишем диссоциацию комплексного соединения по I ступени:



Ответ: При диссоциации образовалось два хлорид-иона.

Задача 3. Напишите уравнения диссоциации комплексного соединения $K_2[HgJ_4]$ по двум ступеням и выражение константы нестойкости.

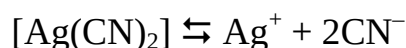
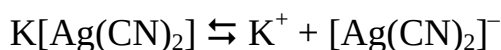
Решение: Диссоциации комплексного соединения проходит по двум ступеням:



$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Hg^{2+}][J^-]^4}{[[HgJ_4]^{2-}]}$$

Задача 4. Какова концентрация ионов комплексообразователя Ag^+ и лиганда CN^- в 0,005 м растворе комплексной соли $K[Ag(CN)_2]$, если $K_{\text{нест.}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$.

Решение: 1. Напишем уравнения диссоциации комплекса по первой и второй ступеням и выражение константы нестойкости.



$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

2. В полученном уравнении $K_{\text{нест.}}$ примем:

$[Ag^+] = X$, тогда $[CN^-] = 2X$, а $[Ag(CN)_2]^- = 5 \cdot 10^{-3} - X$ (моль/л)

3. Подставим обозначения в выражение $K_{\text{нест.}}$:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{X(2X)^2}{5 \cdot 10^{-3} - X} = 1,0 \cdot 10^{-21} \quad K_{\text{нест.}} = \frac{4X^3}{5 \cdot 10^{-3} - X} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

Поскольку величина x в знаменателе по сравнению с концентрацией комплексного иона очень мала, то можно величиной x пренебречь. Тогда получим:

$$X = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-21} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{4}} = 1,08 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л}$$

$$[\text{CN}^-] = 2X = 2 \cdot 1,08 \cdot 10^{-21} = 2,16 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $1,08 \cdot 10^{-21}$ и $2,16 \cdot 10^{-21}$ моль/л

Окислительно-восстановительные реакции

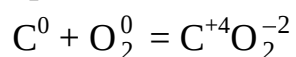
План

1. Признаки окислительно-восстановительных реакций. Роль окислительно-восстановительных реакций в природе и технике
2. Окислители и восстановители
3. Влияние внешних условий на продукты ОВР
4. Классификация ОВР
5. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций
6. Определение эквивалентов и эквивалентных масс окислителей и восстановителей
7. Возможность самопроизвольного течения ОВР
8. Реакции горения
9. Задачи

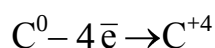
1. Признаки окислительно-восстановительных реакций. Роль окислительно-восстановительных реакций в природе и технике

Реакции, идущие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ называются **окислительно-восстановительными**. Они осуществляются за счёт перераспределения электронной плотности (иногда полного перехода одного или нескольких электронов) между атомами реагентов. Окислительно-восстановительные реакции постоянно происходят в природе и технике: дыхание, горение, гниение, коррозия, выработка энергии, получение металлов из руд, производство лекарственных препаратов.

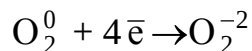
Рассмотрим горение углерода.



Окисление – процесс отдачи электронов атомами, молекулами, ионами. Степень окисления повышается.



Восстановление – процесс присоединения электронов атомами, молекулами, ионами. Степень окисления понижается.



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными реакциями (ОВР)**.

ОКИСЛЕНИЕ – это процесс отдачи электронов атомом или ионом.

$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{+2}$
 $\text{Cl}^- - 1\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^0$
 $\text{Fe}^{+2} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$

отдал $\bar{e}$ – окислился,
но сам является **восстановителем**
степень окисления **ПОВЫШАЕТСЯ!**

ВОССТАНОВЛЕНИЕ – это процесс присоединения электронов атомом или ионом.

$\text{S}^0 + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{-2}$
 $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$
 $\text{Al}^{+3} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^0$

принял $\bar{e}$ – восстановился,
но сам является **окислителем**
степень окисления **Понижается!**

Окислителем называется атом или ион, принимающий электроны. При этом **степень окисления понижается**.

Восстановителем называется атом или ион, отдающий электроны. При этом **степень окисления ПОВЫШАЕТСЯ**.

2. Окислители и восстановители

Понятия окислителя и восстановителя являются относительными, отражают характер вещества лишь в конкретной химической системе при конкретных условиях.

Окислители – атомы и молекулы, присоединяющие электроны. В качестве окислителей выступают: свободные неметаллы (галогены, кислород, сера); кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный ион имеет высшую или высокую степень окисления (SO_4^{-2} , NO_3^- , MnO_4^-); одноатомные катионы, в которых элементы проявляют свою высшую степень окисления (Fe^{+3} , Ag^+ , H^+).

Восстановители – атомы и молекулы, отдающие электроны. В качестве восстановителей выступают: свободные металлы; некоторые неметаллы (C , H_2); многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом проявляет низкую или низшую степень окисления

(H_2S , NH_3 , SO_3^{2-} , NO_2^- , CrO_2^-); одноатомные ионы, в которых элемент проявляет низшую или низкую степень окисления (I^- , S^{2-} , Sn^{+2} , Fe^{+2}).

Вещества, содержащие атомы в высших степенях окисления могут быть только **окислителями**. Вещества содержащие атомы в низших степенях окисления могут быть только **восстановителями**. Вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления могут быть **окислителями и восстановителями**.

Важнейшими окислителями являются:

- ✓ Простые вещества –неметаллы с наибольшими значениями электроотрицательности – фтор F_2 , кислород O_2 ;
- ✓ Сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в высшей степени окисления, - перманганат калия KMnO_4 , хроматы и дихроматы ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дихромат калия), азотная кислота HNO_3 и её соли – нитраты, концентрированная серная кислота H_2SO_4 , оксид свинца (IV) PbO_2 , хлорная кислота HClO_4 и её соли – перхлораты и др.

Важнейшими восстановителями являются:

- ✓ Все простые вещества –металлы. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, магний, алюминий, цинк.
- ✓ Сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в низшей степени окисления, - метан CH_4 , силан SiH_4 , аммиак NH_3 , фосфин PH_3 , нитриды и фосфиды металлов (Na_3N , Ca_3P_2).

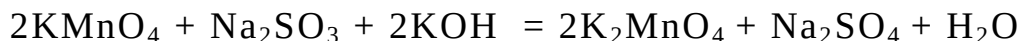
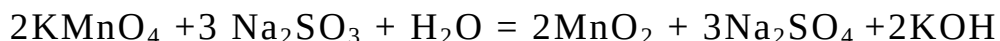


В периодической системе Д.И. Менделеева с повышением порядкового номера элемента у простых веществ в периодах, восстановительные свойства понижаются, окислительные – возрастают и становятся максимальными у галогенов. В группах периодической системы с повышением порядкового номера элемента возрастают восстановительные свойства, окислительные ослабевают.

3. Влияние внешних условий на продукты ОВР

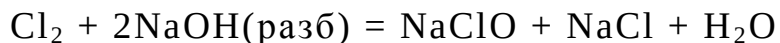
Продукты, образующиеся в результате окислительно-восстановительных реакций, зависят от многих факторов: среды раствора, концентрации реагентов, температуры, вида катализатора

а) Влияние среды раствора

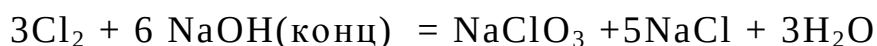


б) Влияние температуры

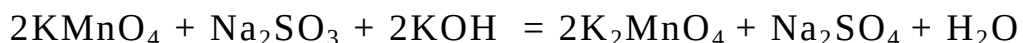
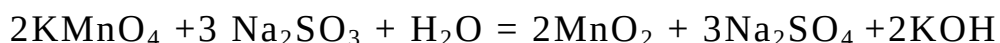
при нормальной температуре



при 100°C

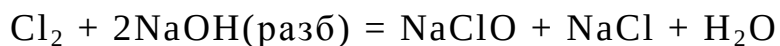


а) Влияние среды раствора

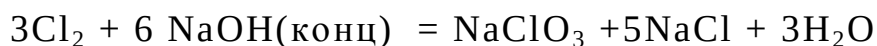


б) Влияние температуры

при нормальной температуре

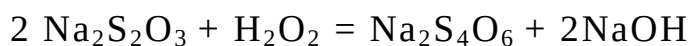


при 100°C

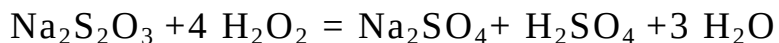


в) Влияние катализатора

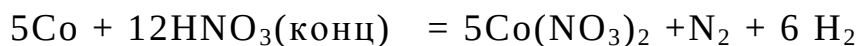
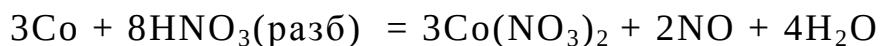
катализатор I^-



катализатор H_2MnO_4



г) Влияние концентрации реагентов



4. Классификация ОВР

Окислительно-восстановительные реакции делятся на четыре группы, в зависимости от того, атомы каких элементов в молекулах одного или разных веществ меняют степени окисления.

Классификация окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярное окисление-восстановление $2\text{Mg}^0 + \text{O}_2 = 2\text{Mg}^{+2}\text{O}^{-2}$ $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{+2} \quad \left \begin{array}{l} 4 \\ 2 \end{array} \right \begin{array}{l} 2 \\ 1 \end{array}$ $\text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$ Mg^0 – восстановитель O_2 – окислитель	Самоокисление – Самовосстановление	Диспропорционирование $4\text{K}^+\text{Cl}^{+5}\text{O}_3^{-2} = 3\text{K}^+\text{Cl}^{+7}\text{O}_4^{-2} + \text{K}^+\text{Cl}^-$ $\text{Cl}^{+5} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^{+7} \quad \left \begin{array}{l} 6 \\ 2 \end{array} \right \begin{array}{l} 3 \\ 1 \end{array}$ $\text{Cl}^{+5} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^-$ Cl^{+5} – восстановитель, окислитель
Внутримолекулярное окисление-восстановление $2\text{K}^+\text{Cl}^{+5}\text{O}_3^{-2} = 2\text{K}^+\text{Cl}^- + 3\text{O}_2^0$ $\text{O}^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}^0 \quad \left \begin{array}{l} 6 \\ 2 \end{array} \right \begin{array}{l} 3 \\ 1 \end{array}$ $\text{Cl}^{+5} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^-$ O^{-2} – восстановитель Cl^{+5} – окислитель		Компропорционирование $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{+2}\text{Cl}_2 = 2\text{Cu}^+\text{Cl}$ $\text{Cu}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+ \quad \left \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right $ $\text{Cu}^{+2} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ Cu^0 – восстановитель Cu^{+2} – окислитель

К **межмолекулярным окислительно-восстановительным реакциям** относятся реакции, в которых меняются степени окисления атомов элементов в молекулах (ионах) разных веществ.

Реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе одной и той же молекулы, называются **реакциями внутримолекулярного окисления-восстановления**.

В **реакциях диспропорционирования** молекулы одного вещества реагируют друг с другом как окислитель и восстановитель, т.к. в них содержатся атомы элементов с промежуточной степенью окисления, способные отдавать и принимать электроны. В результате образуются вещества, в молекулах которых у атомов степени окисления повышаются и понижаются одновременно.

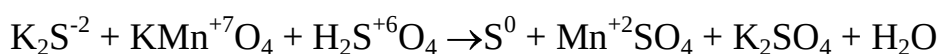
В реакциях компрпорционирования участвуют два вещества, содержащих атомы одного элемента в разных степенях окисления, а образуются молекулы вещества, содержащие атомы того же элемента в промежуточной степени окисления.

5. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

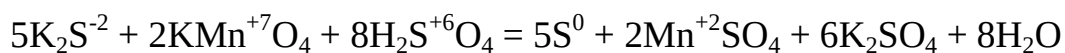
Правильно составленные уравнения реакции являются выражением закона сохранения массы веществ. Сумма зарядов исходных веществ должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции. При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций для удобства в исходных веществах сначала записывают восстановитель, затем окислитель, затем среду (если необходимо); в продуктах – продукт окисления восстановителя, продукт восстановления окислителя, другие вещества.

Применяют два метода: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса.

Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции. Число отданных электронов восстановителем должно равняться числу принятых электронов окислителем. Для составления уравнения надо знать формулы исходных веществ и продуктов реакции.



Наименьшее общее кратное 5 и 2 равно 10. Умножаем первую строку на 5, а вторую на 2. Таким образом, получим основные коэффициенты, которые вносятся в уравнение реакции. Затем находим остальные коэффициенты: уравниваем атомы металлов, неметаллов, водорода и кислорода. Убедиться в том, что уравнение составлено верно, можно, подсчитав число атомов кислорода в обеих частях уравнения.



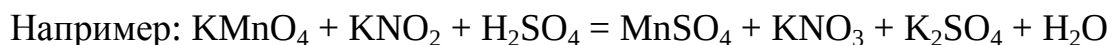
Большинство окислительно-восстановительных реакций протекает в водных растворах. В реакции принимают участие окислители, восстановители и частицы среды: молекулы воды, ионы водорода, гидроксид-ионы. В этом случае применяют *метод электронно-ионного баланса*. При составлении уравнений реакций с участием среды необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Если образующиеся вещества содержат больше кислорода, чем исходные, то недостающее количество кислорода пополняется в кислых и нейтральных растворах за счет воды, а в щелочных растворах – за счет гидроксид – ионов. Если образующиеся соединения содержат меньше кислорода, чем исходные, то освобождающийся кислород в кислой среде реагирует с ионами водорода с образованием очень слабо диссоциированных молекул воды, а в нейтральной и щелочной среде – с образованием гидроксид - ионов.

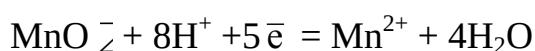
2. В кислой или нейтральной среде ионы металлов (одно-, двух- и трехзарядные) взаимодействуют с кислотными остатками и образуют соли.

3. Ионы металлов, дающие нерастворимые в воде гидроксиды, в щелочной среде образуют соответствующие гидроксиды.

4. Ионы металлов (двух-, трех- и четырехзарядные), способные давать амфотерные гидроксиды, образуют в щелочной среде гидроксо-соли.



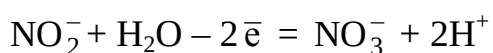
Окислителем является MnO_4^- , который в результате восстановления превращается в Mn^{+2} . Так как реакция среды кислая, в процессе участвуют молекулы воды и ионы водорода.



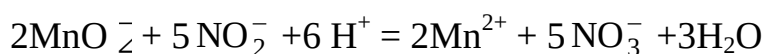
Чтобы связать атом кислорода, необходимо два иона водорода, следовательно, каждый ион MnO_4^- реагирует с восемью ионами водорода. Для

нахождения числа электронов достаточно уравнивать заряды в обеих частях уравнения.

Восстановитель NO_2^- в результате реакции превращается в NO_3^- . Присоединение к атому азота третьего атома кислорода происходит за счет одной молекулы воды.



Чтобы уравнивать число принятых и отданных электронов, необходимо первое уравнение умножить на 2, второе на -5. После суммирования получим:



Молекулярное уравнение реакции:

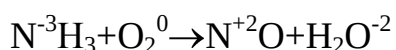


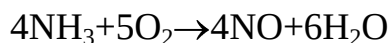
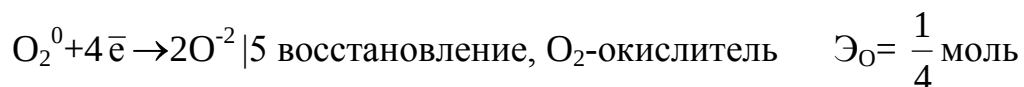
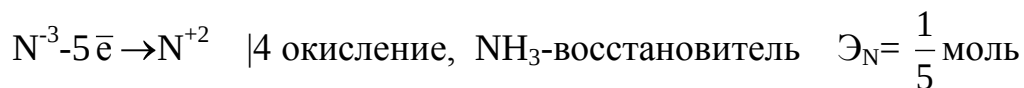
6. Определение эквивалентов и эквивалентных масс окислителей и восстановителей

Окислитель и восстановитель всегда реагируют между собой в отношениях их окислительно-восстановительных эквивалентов или кратных им величин.

Эквивалент окислителя — такое количество окислителя, которое присоединяет 1 моль электронов в данной окислительно-восстановительной реакции. Чтобы определить эквивалентную массу окислителя, надо его относительную молекулярную массу разделить на число электронов, присоединённых одной молекулой окислителя.

Эквивалент восстановителя — такое количество восстановителя, которое отдает 1 моль электронов в данной окислительно-восстановительной реакции. Чтобы определить эквивалентную массу восстановителя, надо его относительную молекулярную массу разделить на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.





$$M_{\text{f}}(\text{NH}_3) = \frac{17}{5} = 3,4 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{f}}(\text{O}_2) = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль}$$

7. Возможность самопроизвольного течения ОВР

Возможность полноты самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции при заданных условиях, количественно оценивается по изменению энергии Гиббса.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{ок}} + \Delta G_{\text{вос}} \quad \} \quad \Delta G < 0$$

$$\Delta G = -nF \Delta E \quad \} \quad \Delta G < 0$$

$$\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} \quad \} \quad \Delta E > 0$$

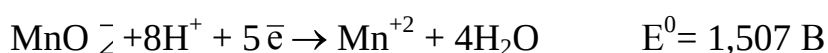
где: ΔG - изменение энергии Гиббса;

ΔE - изменение окислительно-восстановительного потенциала;

n - количество электронов, участвующих в реакции;

F - число Фарадея.

Окислительно-восстановительная реакция возможна, если энергия Гиббса меньше нуля, а окислительно-восстановительный потенциал больше нуля. Чем меньше значение энергии Гиббса и чем больше значение окислительно-восстановительного потенциала реакции, тем глубже протекает процесс окисления-восстановления.



$$\Delta E = E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{вос}}^0 = 1,507 - 0,48 = 1,027 \text{ (В)}$$

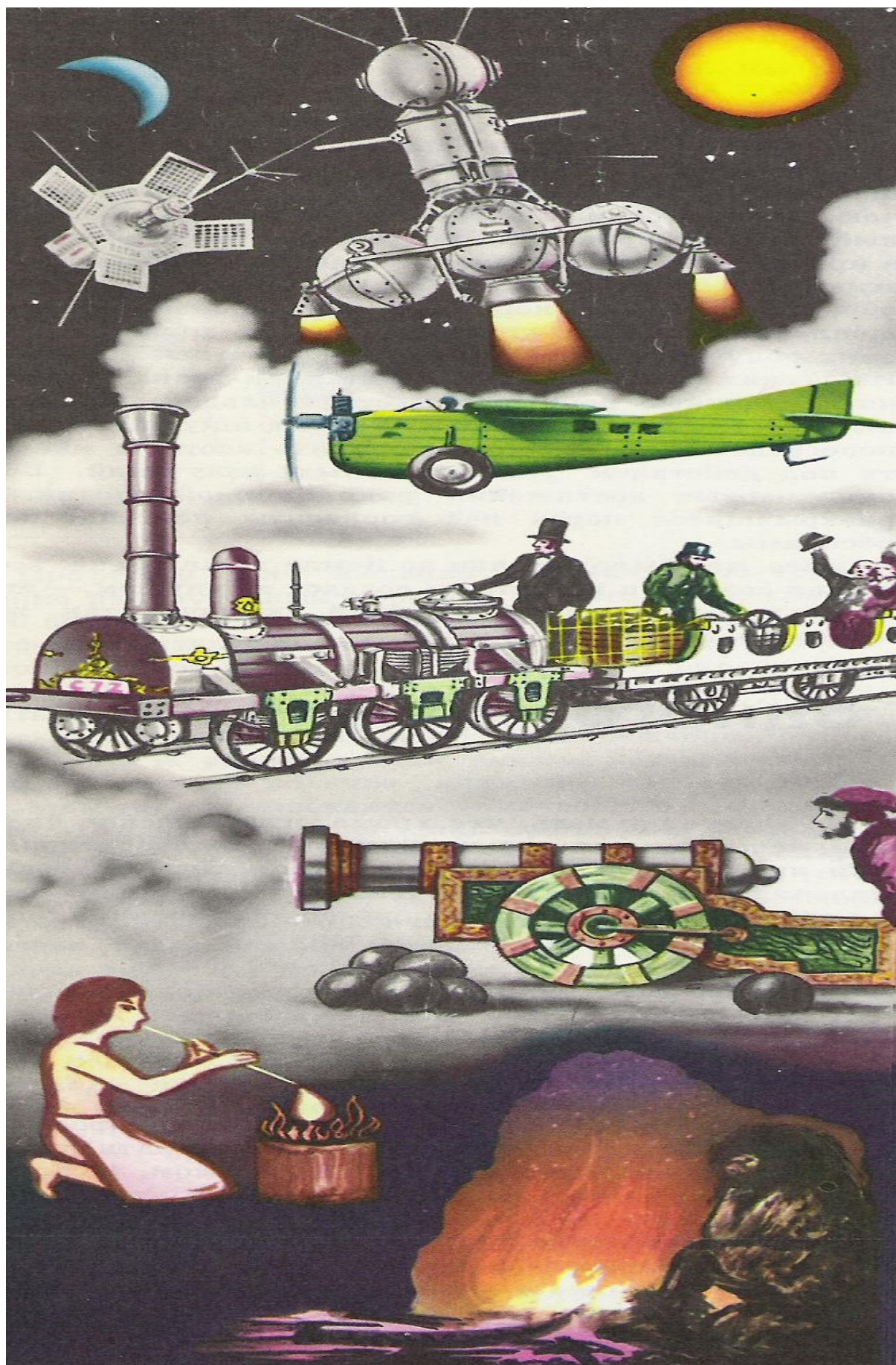
Окислительно-восстановительная реакция при стандартных условиях возможна.

8. Реакции горения

Горение — сложный физико-химический процесс превращения исходных веществ в продукты сгорания в ходе экзотермических реакций, сопровождающийся интенсивным выделением тепла. Химическая энергия, запасённая в компонентах исходной смеси, может выделяться также в виде теплового излучения и света. Светящаяся зона называется фронтом пламени или просто пламенем.

Освоение огня сыграло ключевую роль в развитии человеческой цивилизации. Огонь открыл людям возможность приготовления пищи и обогрева жилищ, а впоследствии — развития металлургии и создания новых, более совершенных инструментов и технологий.

Горение до сих пор остаётся основным источником энергии в мире и останется таковым в ближайшей обозримой перспективе. В 2010 году примерно 90 % всей энергии, производимой человечеством на Земле, добывалось сжиганием ископаемого топлива или биотоплив. С этим связаны такие глобальные проблемы современной цивилизации, как истощение невозобновляемых энергоресурсов, загрязнение окружающей среды и глобальное потепление. Особенности горения, отличающие его от прочих видов окислительно-восстановительных реакций, — это большой тепловой эффект реакции, большая энергия активации, приводящая к сильной зависимости скорости реакции от температуры. Реакции горения, как правило, идут по разветвлённо-цепному механизму с прогрессивным самоускорением за счёт выделяющегося в реакции тепла. Вследствие этого горючая смесь, способная храниться при комнатной температуре неограниченно долго, может воспламениться или взорваться при достижении критической температуры воспламенения (самовоспламенение) или при инициировании внешним источником энергии (вынужденное воспламенение, или зажигание).



История реакции горения

Если продукты, образующиеся при сгорании исходной смеси в небольшом объёме за короткий промежуток времени, совершают значительную механическую работу и приводят к ударным и тепловым воздействиям на окружающие объекты, то это явление называют взрывом. Процессы горения и взрыва составляют основу для создания огнестрельного оружия, взрывчатых веществ, боеприпасов и различных видов обычных вооружений.



Жёлтый цвет пламени газовой горелки при внесении в него следов натрия (поваренная соль на проволоке) вызван излучением дублетной D-линии натрия с длинами волн 589 и 589,6 нм

До открытия кислорода в начале 1770-х годов Карлом Шееле и Джозефом Пристли считалось, что все тела, способные гореть, содержат особое начало, «флогистон», которое в процессе горения выделяется из тела, оставляя золу. В 1775 г. Лавуазье показал, что напротив, к горючему веществу при горении присоединяется кислород воздуха, а в 1783 г. Лавуазье и Лаплас обнаружили, что продукт горения водорода — чистая вода. Эти открытия заложили основу современных научных взглядов на природу горения.

Следующий шаг в развитии основ теории горения связан с работами Малляра и Ле Шателье и В. А. Михельсона, выполненными в 1880-е годы. В 1890 г. Михельсон опубликовал работу о распространении пламени в трубах и предложил теорию горелки Бунзена.

Современная теория горения ведёт начало от работ Н. Н. Семёнова по тепловому взрыву, выполненных в 1920-е г. Основанный Н. Н. Семёновым в 1931 г. Институт химической физики стал ведущим научным центром по химической физике и горению. В 1938

году Д. А. Франк-Каменецкий развил теорию теплового взрыва, и вместе с Я. Б. Зельдовичем, — теорию распространения ламинарного пламени в предварительно перемешанных смесях.

В том же 1938 г. в опытах А. Ф. Беляева было показано, что горение летучих взрывчатых веществ происходит в газовой фазе. Таким образом, вопрос о скорости горения таких веществ был сведён к вопросу о скорости горения в газовой фазе, и в 1942 г. Я. Б. Зельдович развил теорию горения конденсированных веществ, основанную на теории распространения пламени в газе.

В 1940-е г. Я. Б. Зельдович развивает теорию детонации, которая была названа моделью ZND — по имени Зельдовича, Неймана и Дёринга, так как независимо от него к схожим результатам пришли фон Нейман и Дёринг. Все эти работы стали классическими в теории горения.

Классификация видов горения

По скорости движения смеси горение подразделяется на *медленное горение* (или дефлаграцию) и *детонационное горение* (детонацию). Волна дефлаграционного горения распространяется с дозвуковой скоростью, а нагрев исходной смеси осуществляется в основном теплопроводностью. Детонационная волна движется со сверхзвуковой скоростью, при этом химическая реакция поддерживается благодаря нагреву реагентов ударной волной и, в свою очередь, поддерживает устойчивое распространение ударной волны. Медленное горение подразделяется на ламинарное и турбулентное соответственно характеру течения смеси. В детонационном горении течение продуктов всегда турбулентное. В определённых условиях медленное горение может переходить в детонацию. Если исходные компоненты смеси — газы, то горение называют газофазным (или гомогенным).

В газофазном горении окислитель (как правило, кислород) взаимодействует с горючим (например, водородом или природным газом). Если

окислитель и горючее заранее перемешаны на молекулярном уровне, то такой режим называется горением предварительно перемешанной смеси (англ. *premixed combustion*). Если же окислитель и горючее отделены друг от друга в исходной смеси и поступают в зону горения посредством диффузии, то горение называется диффузионным.

Если исходно окислитель и горючее находятся в разных фазах, то горение называется гетерогенным. Как правило, в этом случае реакция окисления также идёт в газовой фазе в диффузионном режиме, а тепло, выделяющееся в реакции, частично расходуется на термическое разложение и испарение горючего. Например, по этому механизму горят уголь или полимеры в воздухе. В некоторых смесях могут иметь место экзотермические реакции в конденсированной фазе с образованием твёрдых продуктов без существенного газовыделения. Такой механизм называется твердофазным горением. Выделяют также такие особые виды горения, как тление, беспламенное и холоднопламенное горение.

Пламя — это светящаяся зона, образующаяся в ходе горения. Температура пламени зависит от состава исходной смеси и условий, при которых осуществляется горение. При горении природного газа в воздухе температура в горячей зоне может превышать 2000 К, а при горении ацетилена в кислороде (газовая сварка) — 3000 К.



В зоне горения могут возникать свободные радикалы и молекулы в электронно-возбуждённых и колебательно-возбуждённых состояниях. Если интенсивность свечения достаточно высока, то его можно воспринимать невооружённым

глазом. Цвет пламени определяется тем, на каких частотах идут квантовые переходы, вносящие основной вклад в излучение в видимой области спектра. Значительная часть излучения, особенно при наличии твёрдой фазы, пылинок или частиц сажи в пламени, приходится на инфракрасную область, которая субъективно воспринимается как жар от огня. В инфракрасное излучение вносят вклад колебательно-возбуждённые молекулы CO , CO_2 и H_2O .

При горении водорода в чистом воздухе пламя почти бесцветное. Оно имеет слегка голубоватый оттенок из-за свечения радикалов OH на частотах 306—308 нм. Однако обычно водородное пламя становится более заметным из-за присутствия пылинок и микропримесей в воздухе.

Пламя при горении углеводородных топлив в горелке Бунзена, таких как пропан или бутан, может иметь разный цвет в зависимости от соотношения горючего и воздуха. При горении в диффузионном режиме без подачи воздуха в горелку пламя окрашено в жёлтый или красноватый цвет, обусловленный свечением микрочастиц сажи. При подмешивании небольшого количества воздуха на выходе из горелки возникает неяркий синий конус пламени. Дальнейшее увеличение подачи воздуха приводит к возникновению двух конусов пламени, внутреннего яркого сине-зелёного и внешнего сине-фиолетового, гораздо менее интенсивного.

Способность примесей окрашивать пламя в различные цвета используется в аналитической химии для пирохимического анализа и в пиротехнике для салютов, фейерверков и сигнальных ракет.

Термодинамика горения

Исходный состав горючей смеси характеризуется молярными или массовыми долями компонентов и начальными давлением и температурой. Если состав смеси подобран так, что при её сгорании и горючее, и окислитель полностью преобразуются в продукты реакции, то такая смесь называется стехиометрической. Смеси с избытком топлива называются *богатыми*, а с недостатком топлива — *бедными*. Степень

отклонения состава смеси от стехиометрического характеризуется коэффициентом избытка топлива (англ. *equivalence ratio*)

$$\phi = \frac{Y_F/Y_O}{(Y_F/Y_O)_{st}}$$

где Y_F и Y_O — массовые доли топлива и окислителя соответственно, а $(Y_F/Y_O)_{st}$ — их отношение в стехиометрической смеси. В русскоязычной литературе используется также коэффициент избытка окислителя (или воздуха), обратный коэффициенту избытка топлива.

Адиабатическая температура горения смесей CH_4 с воздухом в зависимости от коэффициента избытка топлива. $P = 1$ бар, $T_0 = 298,15$ К.

Если горение происходит адиабатически при постоянном объёме, то сохраняется полная внутренняя энергия системы, если же при постоянном давлении — то энтальпия системы. На практике условия адиабатического горения приближённо реализуются в свободно распространяющемся пламени (без учёта теплотерь излучением) и в других случаях, когда потерями тепла из зоны реакции можно пренебречь, например, в камерах сгорания мощных газотурбинных установок или ракетных двигателей.

Адиабатическая температура горения — это температура продуктов, достигаемая при полном протекании химических реакций и установлении термодинамического равновесия. Для термодинамических расчётов используются таблицы термодинамических функций всех компонентов исходной смеси и продуктов. Методы химической термодинамики позволяют рассчитать состав продуктов, конечное давление и температуру при заданных условиях сгорания. В настоящее время доступно много программ, способных выполнять эти расчёты.

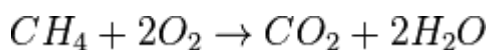
Теплота сгорания — это количество теплоты, выделившейся при полном сгорании исходных компонентов, то есть до CO_2 и H_2O для углеводородных топлив. На практике часть выделившейся энергии расходуется на диссоциацию продуктов, поэтому адиабатическая температура горения без учёта диссоциации оказывается заметно выше той, что наблюдается на практике^[37].

Термодинамический расчёт позволяет определить равновесный состав и температуру продуктов, но не даёт никакой информации о том, с какой скоростью система приближается к равновесному состоянию. Полное описание горения требует знания механизма и кинетики реакций и условий тепло- и массообмена с окружающей средой.

Кинетика горения

Подробная кинетическая схема реакций при горении даже самых простых углеводородных топлив, таких как метан, включает десятки или даже сотни компонентов, участвующих в сотнях элементарных химических реакций^[38]. При моделировании таких больших механизмов возникают значительные вычислительные трудности. Они обусловлены тем, что характерное время протекания отдельных реакций может различаться на много порядков величины, и соответствующие системы дифференциальных уравнений оказываются жёсткими (англ. *stiff*), что существенно затрудняет численное решение. Поэтому в практических расчётах процессов горения используются три подхода.

Глобальный механизм. В нём используется эмпирическая кинетическая схема с одной или несколькими стадиями, позволяющая выполнять расчеты двух- и трёхмерных течений, в том числе турбулентных. Например, для горения метана может использоваться следующая одностадийная схема:



с кинетическими параметрами, подбираемыми по экспериментально измеренной скорости пламени^[40].

Полный механизм. В полной кинетической схеме учитываются по возможности все наиболее важные компоненты и элементарные реакции. Такие схемы используются для моделирования одномерных ламинарных пламен, так как мощности современных компьютеров все ещё недостаточны для многомерных расчётов с подробными схемами. Кроме того, данные о константах скоростей элементарных реакций пока не могут быть получены в эксперименте или рассчитаны теоретически с достаточной точностью.

Сокращённый механизм. В схеме на основе анализа отдельных стадий устраняются малозначительные компоненты и реакции. В результате число компонентов и реакций в схеме уменьшается, и становится возможным выполнять многомерные расчёты, учитывающие важные кинетические эффекты.

Ламинарное пламя газовой зажигалки



При небольших скоростях течения смеси горение может осуществляться в ламинарном режиме. Так горят, например, свеча (диффузионное горение) или бытовая газовая плита (горение предварительно перемешанной смеси) при небольших расходах газа.

В предварительно перемешанной смеси фронт пламени движется относительно исходной смеси со строго определённой скоростью, называемой скоростью ламинарного пламени. Эта скорость зависит от исходного состава смеси, её давления и температуры, но не зависит от условий зажигания. Скорость ламинарного пламени для метана и большинства других углеводородных топлив в нормальных условиях в воздухе может варьироваться примерно от 10 до 70 сантиметров в секунду. Скорость горения смесей водорода с воздухом (гремучий газ) достигает нескольких метров в секунду и может восприниматься как взрыв.

Ламинарное пламя может распространяться только в смеси, состав которой не выходит за границы диапазона так называемых *концентрационных пределов*. Нижний и верхний концентрационные пределы соответствуют минимальному и максимальному коэффициенту избытка топлива, при

котором пламя ещё может распространяться по смеси. Для метана в воздухе они составляют примерно 5 и 15 объёмных процентов. Взрывы бытового газа возникают тогда, когда в плохо вентилируемом помещении превышает нижний концентрационный предел, и из-за искры или другого источника смесь воспламеняется. Этот же эффект приводит к взрывам метана в шахтах.

Помимо концентрационного предела существует также предел по диаметру распространения пламени в трубе. В трубе диаметром меньше критического пламя распространяться не может из-за больших теплотерь в стенки и гибели активных радикалов на стенке. На этом принципе основана безопасная лампа Дэви, в которой применяется открытый огонь, но пламя закрыто металлической сеткой и не вызывает взрыва метана в шахтах.

Горение твёрдых топлив

Твёрдые топлива находят основное применение в огнестрельном оружии, артиллерийских и реактивных снарядах, а также в тактических ракетах и межконтинентальных баллистических ракетах. Твёрдотопливные ускорители применялись для вывода на околоземную орбиту многоразовых шаттлов.

Горение порохов в канале оружейного ствола или в камере пороховой ракеты изучает внутренняя баллистика.

Состав твёрдых топлив

Твёрдые топлива, используемые в твердотопливных ракетных двигателях, делятся на два типа: *баллиститные* и *смесевые*. В баллиститных твёрдых топливах нет разделения на горючее и окислитель — это вещество или смесь химических веществ, которые сгорают послойно. Обычно их называют баллиститными или гомогенными порошками. Основной компонент таких порохов — нитроцеллюлоза. При изготовлении твёрдого топлива нитроцеллюлоза желатинизируется в растворителе, обычно в нитроглицерине. Для удобства изготовления и стабильности при хранении

в смесь вводят технологические добавки, улучшающие механические и эксплуатационные свойства. Общее название таких порохов — бездымные, а в зарубежной литературе — двухосновные (англ. *double base*). Смесевые топлива представляют собой смесь двух или более компонентов. Компоненты — это механически перемешанные частицы окислителя и горючего в виде порошков или гранул размером до десятых долей миллиметра.

В качестве окислителя используются перхлораты (обычно перхлорат аммония или перхлорат калия) и нитраты, например, нитрат аммония и нитраты щелочных металлов. В качестве горючего — органические вещества, например, предельные олефиновые полимеры (полипропилен). Для повышения удельного импульса ракетного топлива в топливо вводят мелкодисперсные частицы металлов (порошки), такие как алюминий, магний, бериллий. Пороховые заряды ракетных двигателей должны иметь высокую механическую прочность, во избежание разрушения пороховой шашки в процессе горения при работе ракетного двигателя. Поэтому при изготовлении зарядов смесевых топлив в смесь добавляют полимерные связующие — эпоксидные смолы, резины и иные полимеры. Горение заряда твёрдого топлива в твердотопливном ракетном двигателе происходит по поверхности топлива и не распространяется внутрь заряда, если на поверхности нет трещин. Трещины или поры в заряде могут привести к нерасчётному увеличению поверхности горения и тяги двигателя, прогоранию корпуса и авариям.

Особые режимы горения

Тление

Тление — это особый вид медленного горения, которое поддерживается за счёт тепла, выделяющегося в реакции кислорода и горячего конденсированного вещества непосредственно на поверхности вещества и аккумулируемого в конденсированной фазе^[64]. Типичным примером тления

является зажжённая сигарета. При тлении зона реакции медленно распространяется по материалу. Газофазное пламя не образуется из-за недостаточной температуры газообразных продуктов или потухает из-за больших теплотерь из газовой фазы. Тление обычно наблюдается в пористых или волокнистых материалах. Тление может представлять большую опасность во время пожара, так как при неполном сгорании выделяются токсичные для человека вещества.

Твердофазное горение

Инфракрасная газовая печка с пористыми матрицами в качестве нагревательных элементов.

В смесях неорганических и органических порошков могут протекать автоволновые экзотермические процессы, не сопровождающиеся заметным газовыделением и образующие только конденсированные продукты. На промежуточных стадиях могут образовываться газовые и жидкие фазы, не покидающие, однако, горящую систему. Известны примеры реагирующих порошков, в которых образование таких фаз не доказано (тантал-углерод). Такие режимы называются *твердофазным горением*, используются также термины *безгазовое горение* и *твердопламенное горение*. Эти процессы получили практическое применение в разработанных под руководством А. Г. Мержанова технологиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Горение в пористой среде

Если исходная горючая смесь проходит через пористую среду, например, керамическую матрицу, то при её горении часть тепла расходуется на подогрев матрицы. Горячая матрица, в свою очередь, подогревает исходную смесь. Тем самым часть тепла продуктов сгорания рекуперируется, что позволяет использовать бедные смеси (с малым коэффициентом избытка топлива), которые без рециркуляции тепла не горят. Технологии пористого горения (в отечественной литературе также — фильтрационное горение)

позволяют уменьшить выбросы вредных веществ и используются в газовых инфракрасных печах, обогревателях и многих других устройствах.

Беспламенное горение

В отличие от обычного горения, когда наблюдается светящаяся зона пламени, возможно создание условий для беспламенного горения. Примером может служить каталитическое окисление органических веществ на поверхности подходящего катализатора, например, окисление этанола на платиновой черни. Однако термин «беспламенное горение» не сводится только к случаю поверхностно-каталитического окисления, а обозначает ситуации, в которых пламя не видимо невооруженным глазом. Поэтому беспламенными также называют режимы горения в радиационных горелках или некоторые режимы экзотермического разложения баллиститных порохов при низком давлении.



ЗАДАЧИ

Задача 1. Какие из перечисленных ионов могут быть окислителями и восстановителями NO_3^- , S^{-2} , Fe^{+3} , MnO_4^- , NO_2^- ?

Решение.

NO_3^- – нитрат-ион, где степень окисления азота +5 (высшая), значит нитрат-ион только окислитель

S^{-2} – сульфид-ион, где степень окисления серы -2 (низшая), значит сульфид-ион только восстановитель

Fe^{+3} – ион железа (III), где степень окисления железа +3 (высшая), значит ион железа (III) только окислитель

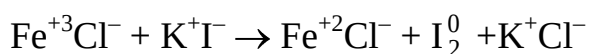
MnO_4^- – перманганат- ион, где степень окисления марганца +7 (высшая), значит перманганат-ион только окислитель

NO_2^- – нитрит-ион, где степень окисления азота +3 (промежуточная), значит нитрит-ион может проявлять свойства окислителя и восстановителя.

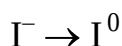
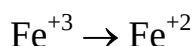
Задача 2. Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции



Определяем степени окисления



Определяем атомы, изменившие степени окисления



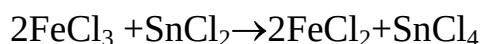
Составляем уравнения электронного баланса, определяем окислитель и восстановитель, окисление и восстановление.



Расставляем коэффициенты в уравнении



Задача 3. Определить молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя в данном уравнении ОВР:

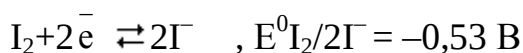
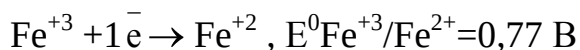


Решение:

Соединение		Количество электронов	$f_{\text{экв.}} \frac{1}{Z}$	М, г/моль	М _ф , г/моль
Характер	Формула				
Окислитель	FeCl ₃	приобретает один	$\frac{1}{1}$	162,3	162,3
Восстановитель	SnCl ₂	теряет два	$\frac{1}{2}$	190,0	$190,0 \cdot \frac{1}{2} = 95$

Задача 4. Пойдёт ли реакция между I⁻ и Fe⁺³ с образованием свободного йода?

Решение. Из справочника найдём уравнения полуреакций восстановления и значения их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов(E^0):



Поскольку больший потенциал у первой полуреакции, можно заключить, что окислителем в данном взаимодействии будет Fe⁺³. Следовательно, реакция $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{+3} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{+2}$ будет протекать при определённых условиях.

Возможность протекания данной реакции можно доказать и по величине ЭДС.

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}$$

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$$

$$\text{ЭДС} = 0,77 - (-0,53) = 1,3 \text{ В}$$

ЭДС > 0 – реакция возможна.

Основы электрохимии. Химические источники электрической энергии

План

1. Историческая справка
2. Предмет электрохимии
3. Двойной электрический слой. Электродный потенциал.
4. Классификация электродов
5. Определение ЭДС. Электрохимический ряд напряжений металлов.
Уравнение Нернста
6. Гальванические элементы: классификация
7. Элемент Даниэля – Якоби
8. Концентрационный элемент
9. Разрядка аккумуляторов
10. Сухой и топливный элемент
11. Требования к гальваническим элементам и их преимущества
12. Перспективные конструкции гальванических элементов. Направления совершенствования
13. Задачи

1. Историческая справка

М.В. Ломоносов отмечал, что между химическими и электрическими явлениями существует взаимосвязь. В 1800 году А. Вольта создал первый химический источник тока «вольтов столб». Никольсон и Карлайл пропуская через воду электрический ток, разложили её на водород и кислород. Г. Дэви предложил прикреплять железные листы к медной обшивке деревянных кораблей для защиты от коррозии.

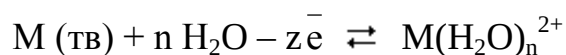
2. Предмет электрохимии

Электрохимия – наука, изучающая ионные системы, процессы, явления, протекающие на границе электролит-металл. Предметом являются реакции, связанные с направленным перемещением электрических зарядов: реакции, которые вызывают электрический ток; реакции, протекающие под действием электрического тока.

Особенности электрохимических реакций: окислительно-восстановительные; протекают на границе электрод-электролит; на катоде протекают реакции восстановления, на аноде – окисления; происходит взаимное превращение химической и электрической энергии.

3. Двойной электрический слой. Электродный потенциал

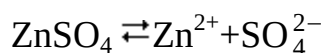
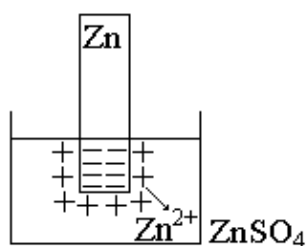
Если в воду опустить металлическую пластину, то на границе металл-вода возникает двойной электрический слой, создается пограничная разность потенциалов, называемая электродным потенциалом. Это явление обусловлено диссоциацией металла в воде.



В воде на границе раздела накапливаются катионы металла, а пластина заряжается отрицательно за счет избытки электронов в ней. Качественно для всех металлов это так.

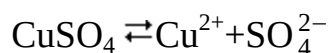
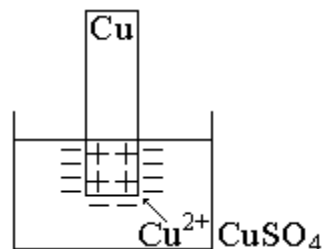
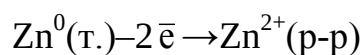
Если металл поместить в раствор его ионов, то металл растворяется, образуя катионы, оставляя избыточные электроны на поверхности пластины. Ионы металла могут забирать электроны с пластины, т.е. разряжаться с образованием атомов металлов.

Разность потенциалов между потенциалом стандартного водородного электрода и электродным потенциалом другого электрода, находящегося в растворе своей соли при стандартных условиях – **стандартный электродный потенциал**.



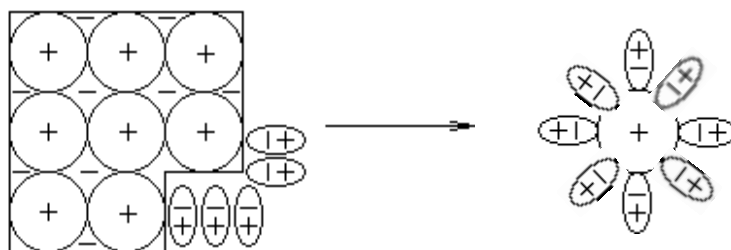
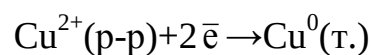
– $\bar{e}$

+ Zn^{2+}

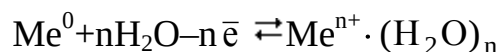


– SO_4^{2-}

+ Cu^{2+}



НА АНОДЕ окисление $\text{Me}^0 - n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+}$



НА КАТОДЕ восстановление $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}$

Разность потенциалов между металлической пластиной и раствором зависит от: природы металла; концентрации ионов; от степени гидратируемости ионов; от температуры. Потенциалоопределяющими являются гидратированные катионы, одноименные с металлом электрода. Электроды – твердые фазы, характеризующиеся электрической проводимостью и находящиеся в контакте с электролитом. Электрод-проводник первого рода, электролит-проводник второго рода.

4. Классификация электродов

В зависимости от свойств веществ, участвующих в электродных процессах, все электроды делятся на несколько типов:

а) *Электроды первого рода* (металлические, водородный электрод)

Состоят из металлического стержня или пластины в растворе собственно соли ($\text{Me} / \text{Me}^{2+}$ ($\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ $\varphi^0 = 0,34 \text{ В}$), или кислоте ($\text{Pt}, \text{H}_2 / 2\text{H}^+$ $\varphi^0 = 0 \text{ В}$).

Водородный электрод состоит из платиновой пластины, покрытой мелкораздробленной платиной, насыщенной газообразным водородом и погруженной в раствор серной кислоты, где молярная концентрация ионов водорода 1 моль/л. Потенциал водородного электрода принимается за ноль.

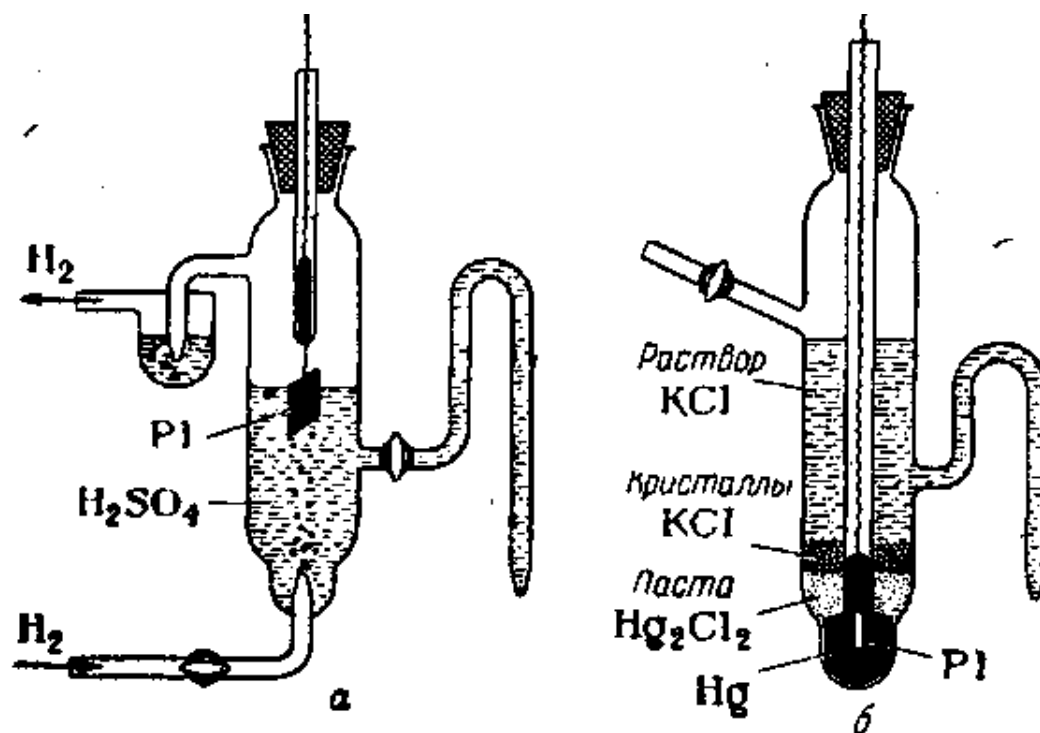


Рис. VIII-1. Электроды сравнения:
а — водородный электрод; б — каломельный электрод.

б) *Электроды второго рода*

Состоят из металла, покрытого труднорастворимой солью в насыщенном растворе соли (хлорсеребряный электрод $\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}$ $\varphi^0 = 0,22 \text{ В}$; каломельный электрод $\text{Hg}, \text{HgCl}_2 / \text{KCl}$ $\varphi^0 = 0,24 \text{ В}$);

в) *Окислительно-восстановительные электроды*

Состоят из стержня, выполненного из платины в растворе смеси солей, концентрация всех частиц участников 1 моль/л ($\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}; \text{Pt} / \text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+};$

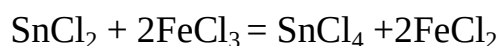
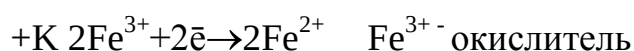
$$\text{Pt} / \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}) \quad \varphi(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = \varphi^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_o}{C_v},$$

где C_o – концентрация ионов окислителя

C_v – концентрация ионов восстановителя

Z – количество электронов, участвующих в процессе

В гальванических окислительно-восстановительных цепях химические реакции окисления и восстановления протекают отдельно по сосудам полуэлементов. Используются электроды, изготовленные из инертного материала, чаще платиновые. Анод служит источником электронов, а катод – приемником электронов.



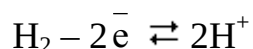
г) *Стеклянный электрод*

Представляет собой цилиндрический сосуд, имеющий в нижней части тонкостенную мембрану из стекла специального состава (22% Na_2O ; 6% CaO ; 72% SiO_2). Мембрана проявляет повышенную селективность к определенному иону. В сосуде содержится 0,1 М раствор HCl , насыщенный хлоридом серебра, в который опущен серебряный электрод. Электродный потенциал зависит от рН раствор ($\varphi = k - 0,0592 \text{ рН}$, где k – постоянная, определяемая по ЭДС ячейки).

5. Определение ЭДС. Электрохимический ряд напряжений металлов. Уравнение Нернста

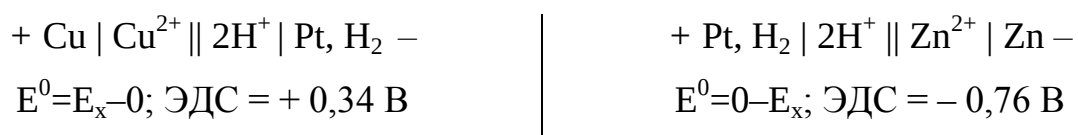
Отсюда следует, что **стандартный электродный потенциал** - это потенциал электрода при стандартных условиях. Измерить абсолютное значение электродного потенциала невозможно – с помощью прибора можно

измерить только разность потенциалов между электродами. В качестве эталона берут стандартный водородный электрод. Он состоит из сосуда, в который помещают платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью в раствор серной кислоты. Платиновая чернь адсорбирует в большом количестве водород, который пропускают на пластину под стандартным давлением. Между адсорбированным водородом и ионами водорода устанавливается равновесие:



Условно стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю. По отношению к стандартному водородному электроду выражают потенциалы всех других электродов.

Стандартный электродный потенциал



Если измерить стандартные электродные потенциалы различных металлов по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода и расположить их в порядке увеличения, получим ряд напряжений:

Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Pt	Pt
-2,92	-2,38	-1,66	-0,76	-0,44	-0,23	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,8	1,2

В ряду слева направо происходит уменьшение химической активности металлов. Положение металлов в ряду напряжений позволяет предсказать возможность самопроизвольного протекания реакции замещения: самопроизвольно могут протекать те реакции, в которых восстановитель имеет более отрицательный потенциал, чем окислитель.

Зависимость величины потенциала от указанных факторов выражается уравнением Нернста.

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{zF \ln a_{\text{Me}^{n+}}}$$

где: $\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – электродный потенциал металла в растворе

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – стандартный электродный потенциал системы

R – универсальная газовая постоянная

F – число Фарадея

T – температура (К)

z – число электронов, участвующих в электродном процессе

$a_{Me^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе

Если в уравнение подставить значения постоянных R и F , принять температуру равной 298 К и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, получим:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{Me^{n+}}$$

6. Гальванические элементы: классификация, виды

Ячейку, в которой за счёт протекания химической реакции возникает электрический ток, называют **гальванической**.

Классификация гальванических элементов

1. Элементы с жидким наполнением
 - а) химические цепи
 - б) концентрационные цепи
 - в) окислительно-восстановительные цепи
2. Сухие элементы
3. Аккумуляторы
4. Топливные элементы

7. Элемент Даниэля – Якоби

Примером химической цепи является медно-цинковый гальванический элемент или элемент Даниэля – Якоби.

Гальванический элемент состоит из двух металлических пластин: медной и цинковой, соединенных проводником первого рода, по которому электроны от более активного металла (цинка) перемещаются к менее активному металлу (меди). Растворы сульфатов цинка и меди соединены между собой солевым мостиком – стеклянной трубкой, заполненной раствором хлорида калия. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов, но проводит

электрический ток. Когда цепь разомкнута, то на цинковом электроде имеется избыток электронов (электрод заряжен отрицательно), а на медном электроде имеется избыточный положительный заряд (электрод заряжен положительно). После соединения металлических пластин электроны перемещаются от цинковой пластины к медной. До тех пор, пока цепь будет замкнута, цинковая пластина будет растворяться, а на медной будет осаждаться металлическая медь.

Анодный процесс $\text{Zn} - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ окисление

Катодный процесс $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ восстановление

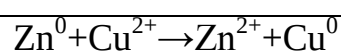
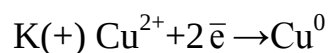
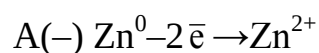
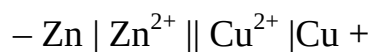
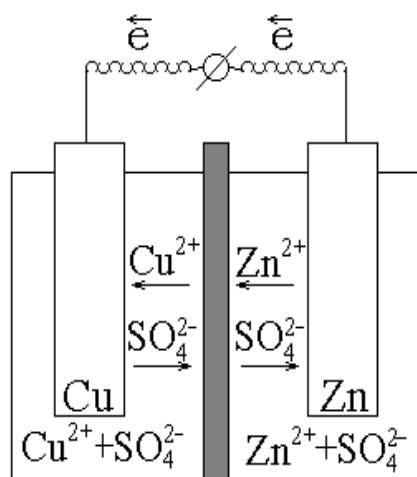
Суммарный процесс $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ токообразующая реакция

Чтобы рассчитать величину ЭДС, необходимо вычислить по уравнению Нернста потенциалы обоих электродов и вычесть из потенциала положительного электрода величину более отрицательного потенциала:

$$E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0$$

Если цепь замкнута, и протекает постоянный ток, величина электродных потенциалов изменяется: потенциал катода становится менее положительным, а потенциал анода – менее отрицательным. При прохождении тока разность потенциалов меньше, чем в разомкнутом элементе. Чем больше сила тока в цепи, тем меньше разность электродных потенциалов.

Гальванический элемент является химическим источником электрической энергии.



$$\text{ЭДС} = \varphi_+^0 - \varphi_-^0$$

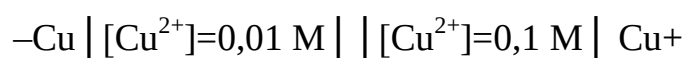
$$\text{ЭДС} = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ (В)}$$



Источник постоянного электрического тока

8. Концентрационный элемент

В концентрационных цепях электроды и электролиты одинаковой химической природы. ЭДС гальванического элемента возникает за счет разности концентраций электролитов в обоих полуэлементах.

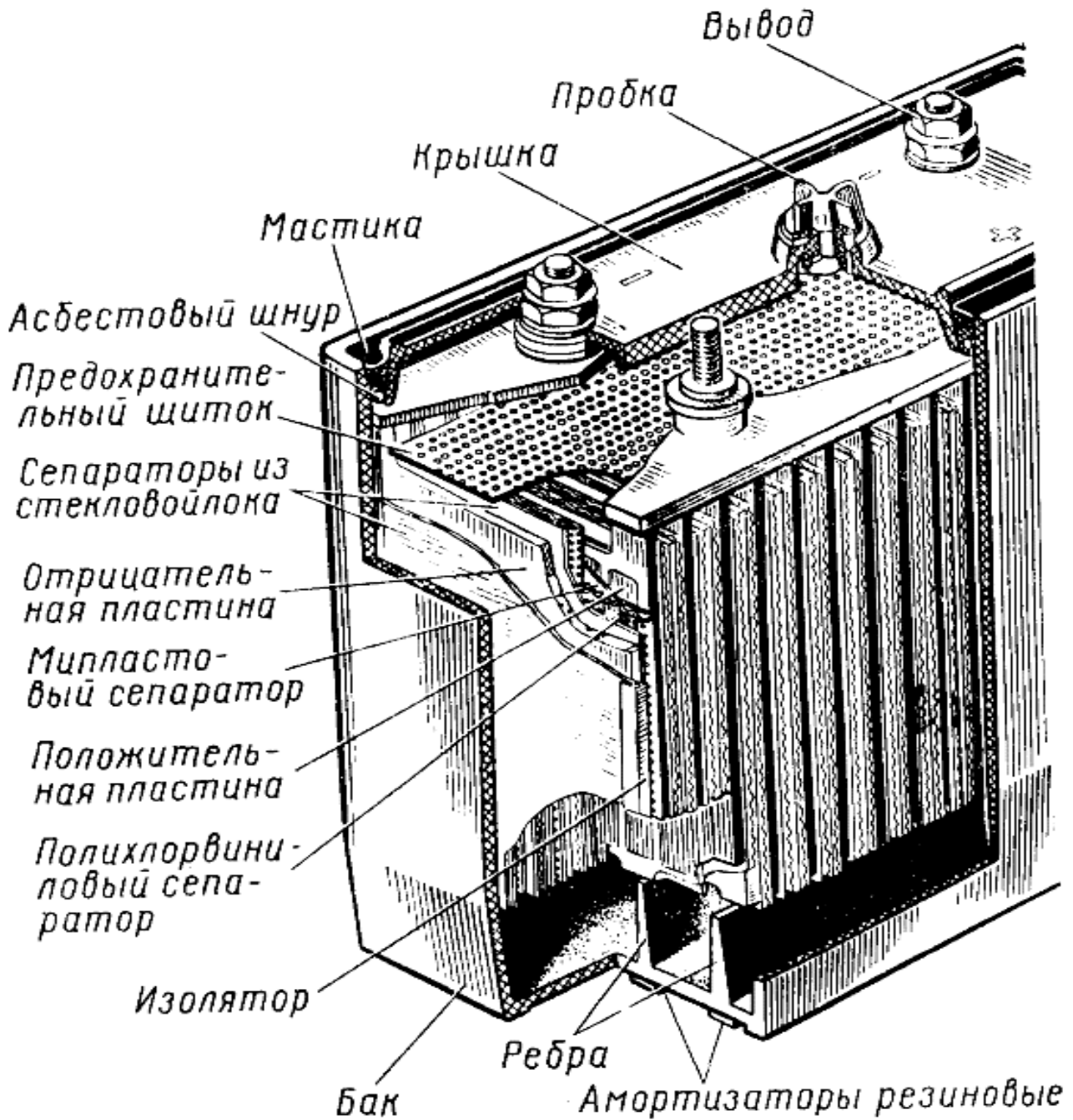


$$\text{ЭДС} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}}$$

9. Разрядка аккумуляторов

Аккумулятор – химический источник тока, состоящий из электродов - пластин, одна из которых окисляется и служит анодом, а другая восстанавливается и служит катодом. Электроды находятся в растворе электролита. Кислотный (свинцовый) состоит из свинцовых пластин в виде решеток или рам с ребристой поверхностью. Отверстия в пластинах заполнены пастой из диоксида свинца и воды. Электролитом является 25 – 30 % раствор серной кислоты. При контакте серной кислоты с пластинами, они снаружи покрываются слоем сульфата свинца PbSO_4 . При разрядке аккумулятор работает как гальванический элемент, т.е. является источником электрической энергии. При зарядке образуется электролизная система. За счет электрической

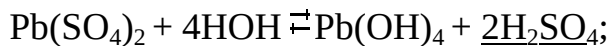
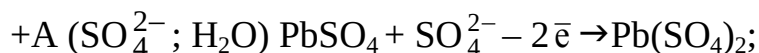
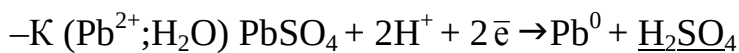
энергии внешнего источника тока происходит химическая реакция, в результате которой накапливается энергия, свинцовая пластина восстанавливается, концентрация кислоты и соответственно плотность раствора возрастает. Недостатком можно считать большой вес аккумулятора и использование раствора серной кислоты.



Свинцовый аккумулятор

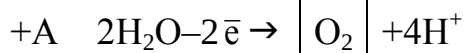
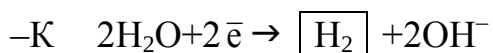
ЗАЛИВКА $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$ (пластина покрыта сульфатом свинца, *кислотность понижается*)

ЗАРЯДКА (ЭЛЕКТРОЛИЗ)

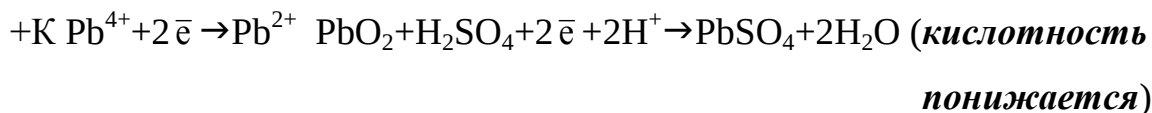
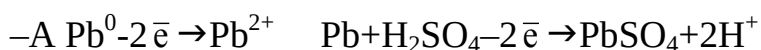


кислотность повышается ЭДС = 2В

Внешний признак окончания зарядки – «закипание» раствора (выделение газообразных H_2 и O_2 за счёт электролиза H_2O).



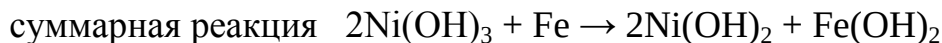
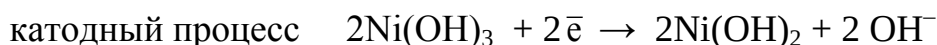
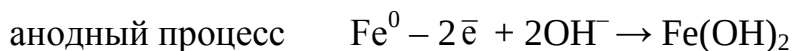
РАЗРЯДКА (ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ) $-\text{Pb}^0/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}^{+4}\text{O}_2 +$



Щелочной аккумулятор

СХЕМА ЭЛЕМЕНТА $-\text{Fe} \mid \text{KOH} \mid \text{Ni}_2\text{O}_3, \text{Ni} +$

Окислительно-восстановительные реакции на электродах



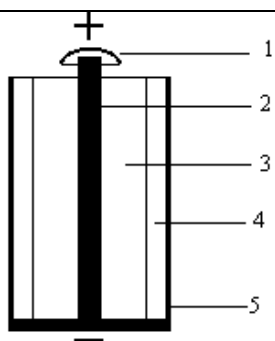
$$\text{ЭДС} = 1,33 - 1,35 \text{ В}$$

10. Сухой и топливный элемент

Стаканчиковый марганцово-цинковый элемент состоит из цинкового стаканчика, служащего отрицательным полюсом и угольного стержня, выполняющего роль положительного полюса, впрысванного в массу диоксида марганца в смеси с графитом и сажей. Электролит – паста, содержащая хлорид аммония.

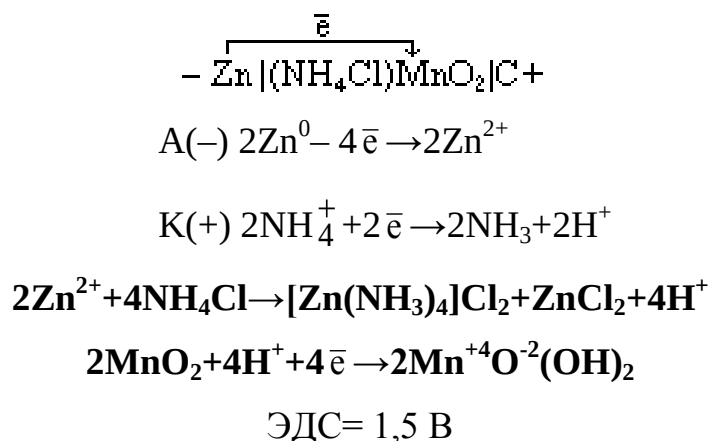


Сухой элемент



1. Латунная крышка.
2. Графитовый стержень.
3. MnO_2 с угольным порошком.
4. NH_4Cl с крахмалом (электролит).
5. Цинковый стаканчик.

СХЕМА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА:



Топливный элемент – это гальванический элемент, в котором химическая энергия непрерывно подаваемых взаимодействующих реагентов превращается в электрическую энергию. Топливо подается на анод, а окислитель на катод. Топливом являются водород, угарный газ или водяной газ, а окислителем кислород. Реагенты подаются на пористые угольные электроды, покрытые специальными катализаторами, для понижения энергии активации процессов окисления и восстановления. Электролитом служит концентрированный раствор щелочи.

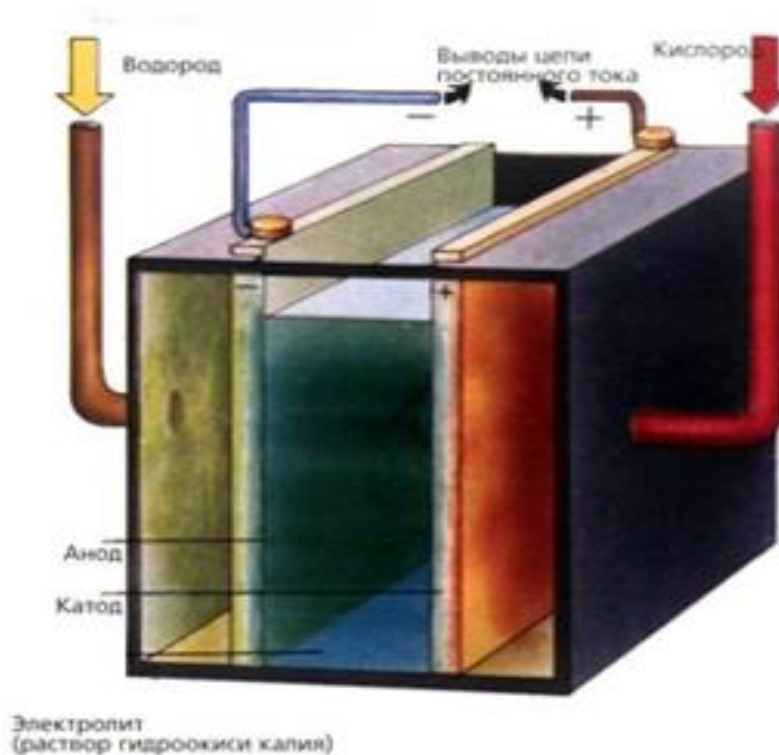
Топливные элементы могут быть низкотемпературными, работают при 25 – 100⁰С и высокотемпературными, работают при температуре 500⁰ С и выше. В высокотемпературных топливных элементах топливом являются нефть, природный газ или уголь, предварительно обработанные для получения электрохимически активных веществ. В качестве электролитов используются расплавы солей ($\text{Li}_2\text{CoO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) или твердые ионные проводники (смесь ZrO_2 и Y_2O_3). На аноде используют в качестве катализатора никель, на катоде – оксид никеля. Топливные элементы характеризуются ЭДС, напряжением, мощностью, КПД.

$$\text{ЭДС} = -\frac{\Delta G^0}{2F},$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса образования воды при 298 К.

ЭДС топливных элементов колеблется от 1,0 до 1,5 В. Для увеличения силы тока и напряжения топливные элементы соединяют в батареи.

Топливные элементы не могут работать без вспомогательных устройств для подвода реагентов, отвода продуктов и теплоты и др. Установку, состоящую из батарей топливных элементов, систем хранения, обработки, подвода реагентов, отвода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры, преобразования тока и напряжения называют электрохимической энергоустановкой. КПД равен 60 – 70%.



Водородно-кислородный топливный элемент

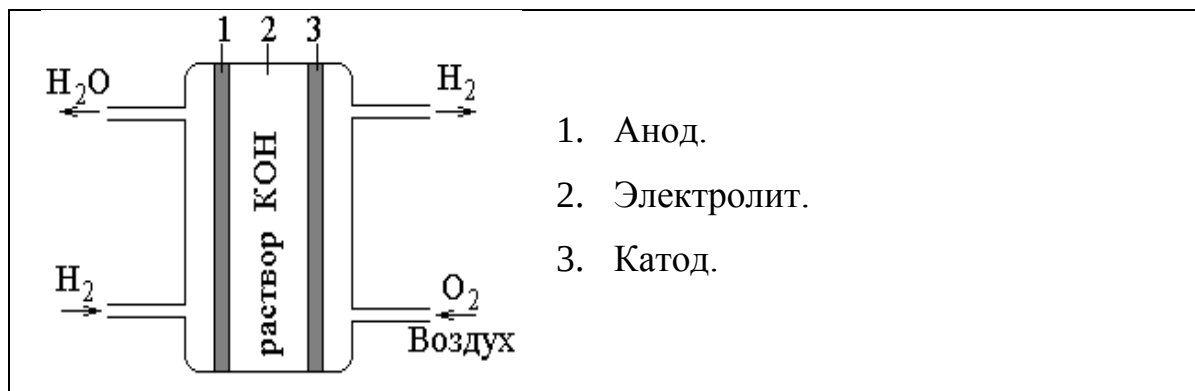
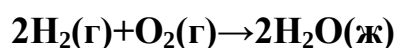
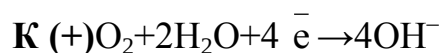
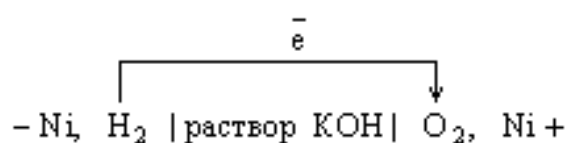


СХЕМА ЭЛЕМЕНТА:



$$\text{ЭДС} = 0,7-0,9 \text{ В}$$

11. Требования к гальваническим элементам и их преимущества

Практика предъявляет к гальваническим элементам следующие требования:

1. Пусковые аккумуляторы должны обеспечить значительное количество энергии за короткий промежуток времени (1 минута);
2. Кнопочные элементы наручных часов должны давать очень небольшой ток в течение длительного времени (до года и более);
3. Батареи транзисторных приемников не работают постоянно (время их непрерывной работы не превышает нескольких часов), должны работать периодически;
4. Специальные сигнальные и усилительные устройства требуют, чтобы гальванические элементы оставались работоспособными в течение многих лет;

Преимущества гальванических элементов:

1. Имеют различную форму и размеры;
2. Малочувствительны к вибрации и колебаниям температуры;
3. Работают бесшумно;
4. Поддаются регулировке;
5. Имеют высокий КПД;
6. Происходит превращение химической энергии в электрическую без тепловой стадии;

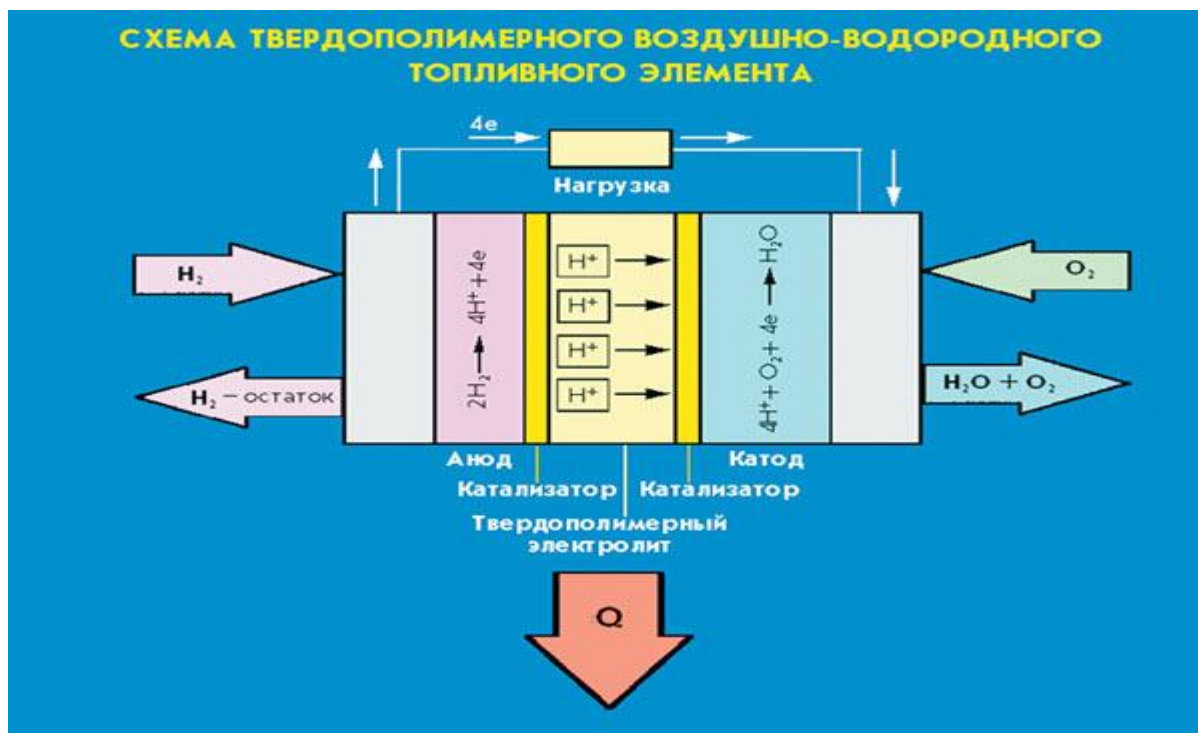
7. Электродные процессы в некоторых случаях близки к обратимым.

12. Перспективные конструкции гальванических элементов. Направления совершенствования

Теоретическая удельная энергия, которую может дать ХИТ в 5 -6 раз выше вырабатываемой, выпускаемыми сегодня элементами.

Разрабатываются аккумуляторы с жидкими и газообразными электродами и твердым электролитом. Это газометаллические высоко- и низкотемпературные аккумуляторы.

Электрохимические генераторы (ЭХГ) в качестве реагентов используют газы водород и кислород. К одному из электродов в виде замкнутой камеры подводится топливо (водород) к другому окислитель (кислород). Процессы происходят на молекулярном уровне, а электроны не принимают активного участия генерации электроэнергии. На каждом из электродов отдельно происходит процесс ионизации реагентов. Поток электронов во внешней цепи достигается благодаря разрыву связей между электродами и «остатками» молекул водорода на одном электроде с последующей рекомбинацией электронов с ионами на другом электроде.



ЗАДАЧИ

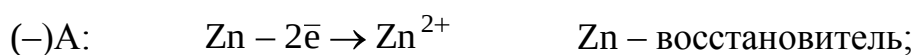
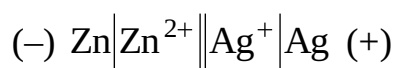
Задача 1. Гальванический элемент состоит из цинковой и серебряной пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией катионов равной 1 моль/л. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения реакций, происходящих при его работе, рассчитайте ЭДС.

Решение: Стандартные электродные потенциалы цинкового и серебряного электродов соответственно равны:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}.$$

Металл, имеющий более отрицательное значение электродного потенциала при работе гальванического элемента, является анодом.

Схема гальванического элемента:



$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,8 - (-0,76) = 1,56 \text{ В}.$$

Ответ: ЭДС равна 1,56 В.

Задача 2. Рассчитайте, чему равна ЭДС элемента, составленного из медной и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей, если концентрация катионов магния 0,1 моль/л, а катионов меди 0,001 моль/л.

Решение: Стандартные электродные потенциалы магниевого и медного электродов соответственно равны:

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,38 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}.$$

Электронный потенциал металла, опущенного в раствор с данной концентрацией катиона в растворе, определяют по формуле Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C.$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-3} = 0,34 + 0,029 \cdot (-3) = +0,253 \text{ В.}$$

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-1} = -2,38 + 0,029 \cdot (-1) = -2,409 \text{ В.}$$

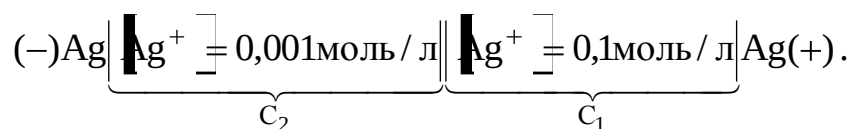
Так как $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, магний будет восстановителем, а ионы меди – окислителями.

$$\mathcal{E}\text{ДС} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = 0,253 - (-2,409) = 2,662 \text{ В.}$$

Ответ: ЭДС равна 2,662 В.

Задача 3. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, помещенных в растворы с концентрацией катионов серебра 0,001 моль/л и 0,1 моль/л. Рассчитайте ЭДС элемента.

Решение: Анодом является металл, помещенный в раствор с меньшей концентрацией. Отсюда схема гальванического элемента:



$$\mathcal{E}\text{ДС} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0,0295 \text{ В.}$$

Ответ: ЭДС равна 0,0295 В.

Коррозия металлов

План

1. Понятие о коррозии и эрозии
2. Скорость коррозии
3. Классификация видов и способов коррозии
4. Сущность химической и электрохимической коррозии
5. Роль оксидной пленки в процессах коррозии
6. Способы защиты металлов от коррозии
7. Ингибиторы
8. Коррозия от электрического тока
9. Задачи

1. Понятие о коррозии

Коррозия – разрушение металлов в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой, при этом металлы окисляются и образуются продукты коррозии, состав которых зависит от условий коррозии. Химическая энергия реакции коррозии выделяется в виде теплоты и рассеивается в пространстве. Электроны перемещаются в металле.



2. Скорость коррозии

Скорость общей коррозии оценивают

- а) по массовому показателю (по убыли металла с единицы площади за единицу времени) $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$;
- б) по глубинному показателю (по одностороннему уменьшению толщины нетронутого металла, т.е. по скорости проникновения коррозии) мм/год ;
- в) по величине электрического тока, проходящего через единицу площади металла А/м^2

Массу окисляющегося металла вычисляется по формуле:

$$m = \frac{M_f I \Delta \tau}{F}$$

где: m – масса (г);

M_f – эквивалентная масса (г/моль–экв);

I – сила тока (А);

$\Delta \tau$ – время реакции;

F – число Фарадея.



Таблица 1. Шкала для оценки общей коррозии

Группа стойкости	Скорость коррозии, (мм/год)	Балл
Совершенно стойкие	менее 0,001	1
Весьма стойкие	0,001 – 0,005	2
	0,005 – 0,01	3
Стойкие	0,01 – 0,05	4
	0,05 – 0,1	5
Понижено стойкие	0,1 – 0,5	6
	0,5 – 1,0	7
Малостойкие	1,0 – 5,0	8
	5,0 – 10,0	9
Нестойкие	более 10,0	10

3. Классификация видов и способов коррозии

Разнообразные процессы коррозии можно классифицировать исходя из различных основ:

а) по характеру среды:

газовая – коррозия в сухих газа;

атмосферная – коррозия во влажном воздухе;

жидкостная – коррозия в растворах электролитов и неэлектролитов, воде;

почвенная – коррозия в почве;

б) по виду коррозионного разрушения:

сплошная или общая на поверхности металла;

местная (межкристаллитная, язвенная, избирательная);

контактная;

щелевая;

под напряжением;

коррозионная усталость;

в) по механизму:

химическая;

электрохимическая (вызываемая работой гальванической пары; вызываемая электролизом от внешнего источника электрического тока);

В любом случае происходит Окислительно-восстановительные реакции, в результате которых металл переходит из электронейтрального состояния в ионное. Ионы могут быть «сухими», т.е. входить в образующиеся при коррозии оксиды или гидроксиды, или «мокрые», т.е. переходить в раствор гидратированными ионами.

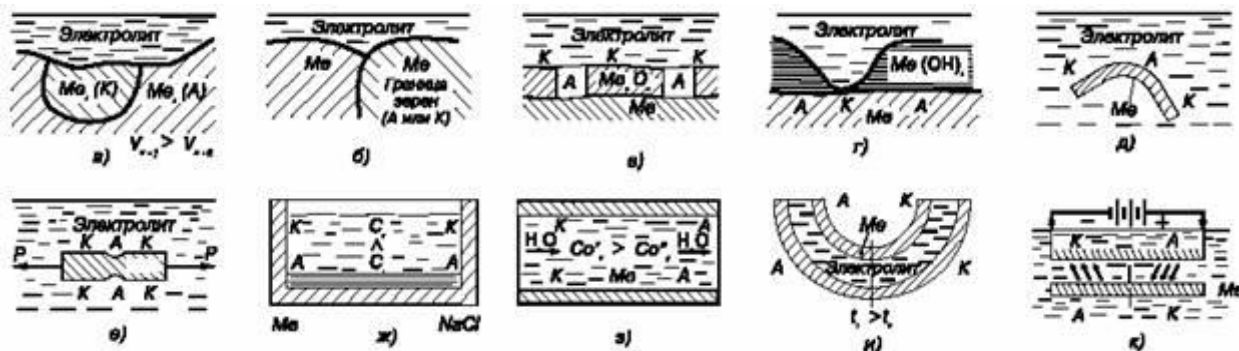


Рис. 4. Типы коррозионных гальванических элементов

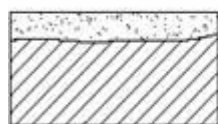


Рис. 5. Сплошная равномерная коррозия

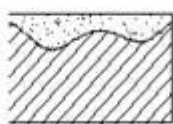


Рис. 6. Сплошная неравномерная коррозия



Рис. 7. Местная коррозия пятнами



Рис. 8. Местная язвенная коррозия



Рис. 9. Точечная коррозия (питтинг)

4. Сущность химической и электрохимической коррозии

1. Химическая

Прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем. Происходит в средах, не проводящих электрический ток (сухие газы, в неэлектролитах). Переход электронов от металла к окислителю среды, соприкасающегося с ним происходит не в виде тока, т.к. нет проводника, соединяющего окислитель и восстановитель. При химической коррозии окислителями являются: O_2 , F_2 , SO_3 , H_2S , Cl_2 .

Например: $Fe + O_2 \rightarrow FeO$

2. Электрохимическая

Анодное взаимодействие металла с окислителем и катодное восстановление окислителя окружающей среды. Происходит в средах, имеющих ионную проводимость (электролиты, влажные газы, почва, под действием внешнего

электрического тока). При электрохимической коррозии окислителями являются: O_2 , H_2O , Cl_2 , H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- . Условия возникновения коррозии:

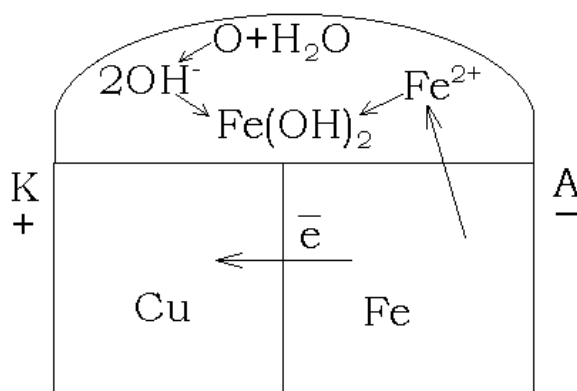
- а) примеси к основному металлу;
- б) контактирующие металлы;
- в) шлифованные и не шлифованные участки на металлических пластинах;
- г) участки, подвергшиеся ударам и перегибам;
- д) не ровная поверхность металлов;
- е) не одинаковая толщина электролита над поверхностью металла.

Например: коррозия в кислой среде



Наиболее распространенный коррозионный процесс – ржавление железа. В электрохимическом отношении железо наиболее активный металл, а по отношению ко многим примесям выступает в роли анода. Скорость ржавления железа определяется концентрацией кислорода, pH среды, её влажностью.

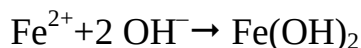
Электродные реакции, происходящие при коррозии железа в нейтральной среде:



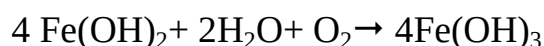
катодный процесс
(восстановление)
 $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$
кислородная коррозия

анодный процесс
(окисление)
 $Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$

Вторичная реакция



Последующее окисление



Катодами являются менее активные металлы, полированные участки, участки, не подвергшиеся деформации, вкрапления соединений металлов или неметаллов в основной металл (к этим участкам подходят электроны).

Анодами являются активные металлы, шероховатые и деформированные участки (с участков уходят электроны) (Таблица 2).

Таблица 2. Сводные данные о гальванических коррозионных парах

Причина возникновения коррозионных гальванических элементов		Обычная полярность участков
общая	конкретная	
Неоднородность металлической фазы	Макро- и микровключения Неоднородность сплава	Включения с более положительным электродным потенциалом являются катодами (рис. 4, а) Участки сплава, обогащенные компонентом с более положительным электродным потенциалом, являются, как правило, катодами
Неоднородность поверхности металла	Наличие границ блоков и зерен кристаллитов. Выход дислокаций на поверхность металла. Анизотропность металлического кристалла	Границы блоков и зерен могут быть и катодами, и анодами (рис. 4, б) Область выхода дислокации на поверхность обычно является анодом Различные грани монокристаллов могут быть анодами или катодами
Субмикроскопическая (атомарная) неоднородность поверхности металла	Наличие разнородных атомов в твердом растворе	Атомы или группы атомов металла с более отрицательным электродным потенциалом являются в ряде случаев анодами
Неоднородность защитных пленок на поверхности металла	Макро- и микропоры в окисной пленке. Неравномерное распределение на поверхности металла вторичных продуктов коррозии	Металл в порах является анодом (рис. 4, в) Участки металла под продуктами коррозии, как правило, являются анодами (рис. 4, г)
Неоднородность внутренних напряжений в металле	Неравномерная деформация. Неравномерность приложенных внешних нагрузок	Более деформированные участки являются анодами (рис. 4, д) Более напряженные участки металла являются анодами (рис. 4, е)
Неоднородность жидкой фазы	Различные концентрации собственных ионов данного металла в электролите. Различная концентрация нейтральных солей в растворе	Участки металла, соприкасающиеся с более разбавленным раствором, при установлении искаженного обратимого электродного потенциала являются анодом Участки металла, соприкасающиеся с более концентрированными растворами солей с активным анионом, являются анодами (рис. 4, ж), а с растворами пассивирующих солей, наоборот, катодами
	Различие в pH Различие в концентрации кислорода или других окислителей	Участки металла, соприкасающиеся с раствором с более низким значением pH, катодами. Участки металла, соприкасающиеся с раствором с большой концентрацией кислорода или другого окислителя, являются катодами (рис. 4, з)
Неоднородность физических условий	Различие температуры Неравномерное наложение внешнего электрического поля	Более нагретые участки металла являются анодами (рис. 4, и) Участки металла, где положительные заряды (катионы) выходят в электролит, являются анодами (рис. 4, к)

5. Роль оксидной пленки в процессах коррозии

В процессе окисления на поверхности металлов образуется оксидная пленка. Для щелочных и щелочноземельных металлов толщина пленки прямо пропорциональна времени окисления.

При повышении температуры окисления ускоряется у ванадия, вольфрама и молибдена.

У некоторых металлов в результате химической коррозии образуются сплошные пленки, коррозия тормозится диффузией реагентов через пленку, и по мере утолщения пленки дальнейший рост её будет замедляться (железо, кобальт, никель, марганец, титан).

Различают тонкие, средние и толстые пленки. Тонкие до 40 нм, средние 40-50 нм, толстые значительно толще.

Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная, достаточно тонкая, прочная, эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом, возникающая на гладкой поверхности и имеющая одинаковый коэффициент линейного расширения с металлом. Соотношение между объемами продуктов коррозии и окислителя показывает свойства пленки.

$$\frac{V_o}{V_m} = \frac{M(o) \cdot \rho(\text{мет})}{n \cdot M(m) \cdot \rho(o)},$$

где V_o – объем оксида

V_m – объем металла

$M(o)$ – молярная масса оксида

$M(m)$ – молярная масса металла

$\rho(\text{мет})$ – плотность металла

$\rho(o)$ – плотность оксида

n – число атомов металла в молекуле оксида

Если $V < 1$, то пленка не сплошная, не защищает металл, а если $\frac{V_o}{V_m} > 1$, то

пленка сплошная, процесс коррозии замедляется со временем.

6. Способы защиты металлов от коррозии

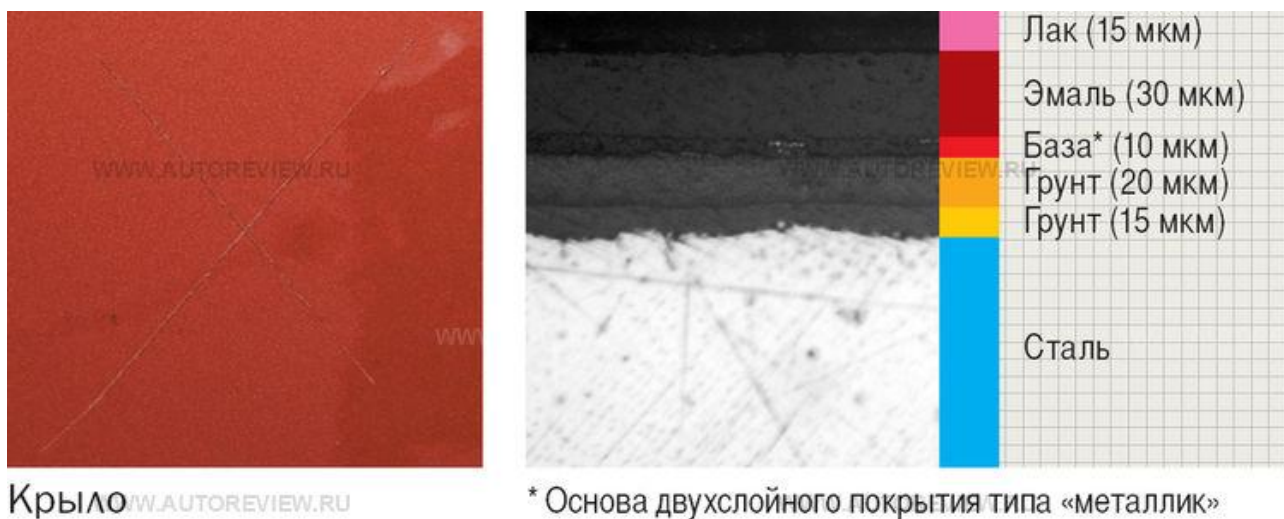
Коррозию можно затормозить изменением потенциала металла, пассивированием металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителей, изменением состава металла и др.

Все методы условно можно разделить на:

- ❖ легирование металлов;
- ❖ защитные покрытия;
- ❖ электрохимическая защита;
- ❖ изменение свойств коррозионной среды.

При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металлов (Cr, Ni, W, Mn и др.).

Защитными покрытиями называются слои, искусственно создаваемые на поверхности металла для предохранения от коррозии. Покрытия могут быть выполнены из чистых металлов, сплавов, полимеров, других изоляционных материалов. Металлические покрытия по характеру могут быть анодными и катодными.



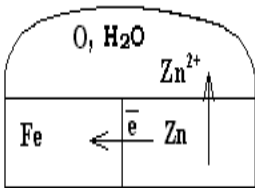
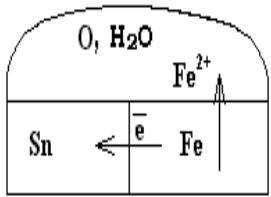
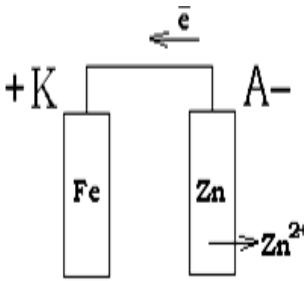
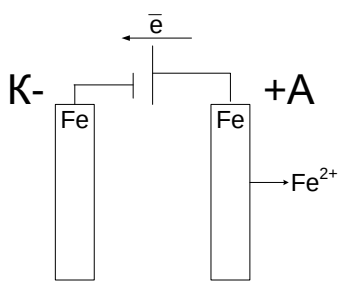
Анодное покрытие – это покрытие более активным металлом (с меньшим значением электродного потенциала) менее активного металла. Например: оцинкованное железо, освинцованная медь.

Катодное покрытие осуществляется менее активным металлом (с большим значением электродного потенциала) более активного металла. Например: луженое железо, позолоченная медь. При повреждении анодного

покрытия разрушается в первую очередь более активный металл, т.е. анодное покрытие. При повреждении катодного покрытия разрушается в первую очередь защищаемый металл.

При протекторной (анодной) защите в контакт с защищаемым металлом приводят более активный металл, который и будет играть роль анода и соответственно окисляться (разрушаться). Электрозащита (катодная) осуществляется с использованием внешнего источника тока. К защищаемому объекту присоединяют отрицательный полюс источника постоянного тока, положительный полюс присоединяют к расположенному вблизи куску металла. Создается электролизная система.

Защита металлов от коррозии

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ		ЭЛЕКТРОЗАЩИТА	
АНОДНОЕ ПОКРЫТИЕ	КАТОДНОЕ ПОКРЫТИЕ	ПРОТЕКТОРНАЯ (АНОДНАЯ)	ЭЛЕКТРОЗАЩИТА (КАТОДНАЯ)
Zn/Fe $\varphi^0 \text{Fe/Fe}^{2+} = -0,44\text{В}$ $\varphi^0 \text{Zn/Zn}^{2+} = -0,76\text{В}$ Zn электрохимически активнее  +K A- анодное окисление катодное восстановление	Sn/Fe $\varphi^0 \text{Fe/Fe}^{2+} = -0,44\text{В}$ $\varphi^0 \text{Sn/Sn}^{2+} = -0,14\text{В}$ Fe электрохимически активнее  +K A-	 восстановление окисление	 восстановление окисление

Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Удаляют кислород аэрацией, или восстанавливают с помощью сульфитов, гидразина.

Рациональное конструирование изделий должно исключить наличие или сократить число и размеры особо опасных коррозионных участков в изделиях и конструкциях (сварные швы, узкие щели, контакт разнородных металлов).

7. Ингибиторы

Для обработки коррозионной среды- изменения химического состава, уменьшения агрессивности применяют ингибиторы. Применяют ингибиторы в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора. Ускорители коррозии в растворах – фториды, хлориды, сульфаты, нитраты, бромиды, иодиды. Замедлители – карбонаты, фосфаты, хроматы. Ингибиторы кислотной коррозии (травильные присадки) адсорбируются поверхностью металла и не адсорбируются его химическими соединениями.

Механизм действия

- а) антикоррозионные присадки образуют на поверхности деталей тонкую прозрачную защитную пленку, предохраняющую металл от воздействия кислых продуктов;
- б) антикоррозионные присадки вступают в реакцию с кислыми продуктами и нейтрализуют их.

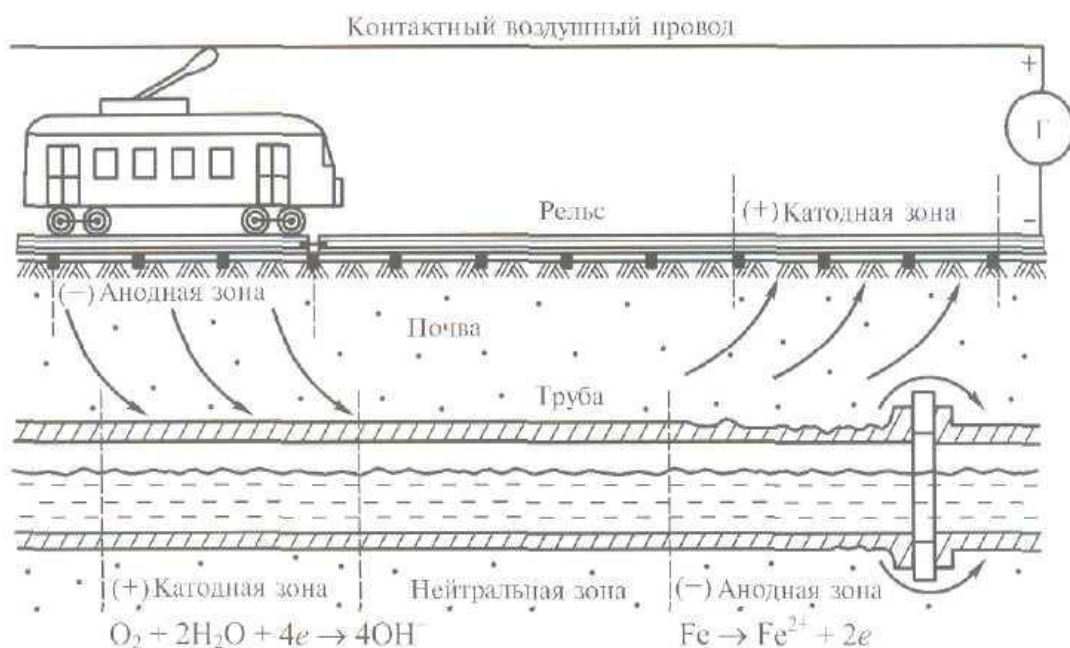
8. Коррозия от электрического тока

Коррозия металлов под влиянием электрического тока от внешнего источника толка – электрокоррозия. Борьба с коррозией блуждающими токами заключается в следующем:

- а) уменьшением количества блуждающих токов;
- б) дренаж;
- в) закапывание вдоль рельса чугунного лома (анода);

г) катодная защита;

Источником блуждающих токов может быть трамвайная линия. Стальные рельсы используются для возвращения тока к генераторной станции. Из-за плохого контакта между колесами и рельсами и недостаточной изоляцией рельсов от земли часть возвращающегося тока ответвляется во влажную почву, особенно при наличии путей с низким электросопротивлением (трубопровод). Поток электронов поступает на рельсы. На них возникает ответвление части тока из-за высокого омического сопротивления на стыке. Этот участок рельса становится катодом по отношению к близко расположенному участку трубы. Ответвившиеся на этом участке электроны связываются с молекулами кислорода, находящимися во влажной почве (или ионами водорода в достаточно кислой почве). Одновременно с поверхности трубы во влажную почву переходят ионы железа. Этот участок становится анодом и разрушается. Далее электрический ток (после прохождения по трубе) возвращается в какой-либо участок рельса. Катодом будет новый участок трубопровода, а анодом – новый участок рельса. Новый поток электронов пополняется таким же числом электронов, какое потерял при своем разветвлении.



ЗАДАЧИ

Задача 1. Составьте схему гальванического элемента, образующегося при контакте хрома с медью в кислой среде (HCl).

Решение: Исходя из положения металлов в ряду напряжений, определяем, какой из этих металлов более активен. $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34$

В. Хром активнее меди и он будет анодом, а медь катодом.

(-) А: $2\text{Cr}^0 - 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ Схема гальванического элемента:

(+) К: $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2 \uparrow$ (-) $2\text{Cr}^0 | 2\text{Cr}^{3+} || \text{HCl} || (\text{Cu}) 3\text{H}_2 | 6\text{H}^+ (+)$

Задача 2. Вычислить массу растворившегося алюминия и силу тока, возникающую при коррозии медненного алюминия, если за 45 с работы гальванопары на катоде выделилось 0,09 л водорода (н.у.).

Дано:

$$\Delta t = 45 \text{ с}$$

$$V(\text{H}_2) = 0,09 \text{ л}$$

$$m(\text{Al}) - ?$$

$$I - ?$$

$$M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$$

Решение:

1. Определим молярную массу эквивалента водорода и вычислим эквивалентный объем водорода

$$B(\text{H}) = I; V(f(\text{H})) = \frac{1}{1} M(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$$

$$\begin{array}{l|l} 2 \text{ г } (\text{H}_2) & \text{-----} 22,4 \text{ л} \\ 1 \text{ г } & \text{-----} x \end{array} \quad \left| \quad x = 11,2 \text{ л} \right.$$

2. Определим силу тока по формуле I закона Фарадея

$$V_0(x) = \frac{V(f(x)) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F} \Rightarrow I = \frac{V_0(x) \cdot F}{V(f(x)) \cdot \Delta \tau}; I =$$

$$\frac{0,09 \cdot 96500}{11,2 \cdot 45} = 17,5 \text{ А}$$

3. Определим молярную массу эквивалента алюминия и его массу по формуле II закона Фарадея

$$B(\text{Al}) = III; M(f(\text{Al})) = \frac{1}{3} M(\text{Al}) = \frac{1}{3} \cdot 27 = 9 \text{ г/моль};$$

$$m = \frac{M(f(x)) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F}; m(\text{Al}) = \frac{9 \cdot 17,5 \cdot 45}{96500} = 0,072 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{Al}) = 0,072 \text{ г}$, $I = 17,5 \text{ А}$

2. Определим объем водорода, выделившегося на катоде за 1 секунду:

$$0,09 : 45 = 0,002 \text{ л}$$

3. Определим силу тока:

$$f_{\text{экв.}(\text{H}_2)} = \frac{1}{2}; \quad V_{\text{э}(\text{H}_2)} = V_{\text{м}} \cdot f_{\text{экв.}} = 22,4 \cdot \frac{1}{2} = 11,2 \text{ л}$$

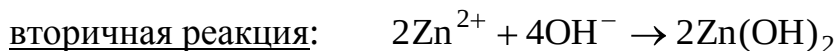
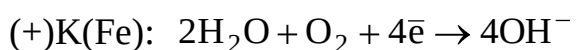
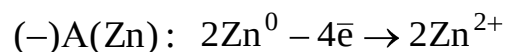
$$I = \frac{m \cdot F}{V_{\text{э}}} = \frac{0,002 \cdot 96500}{11,2} = 17,2 \text{ А.}$$

Ответ: Сила тока 17,2 А; масса алюминия 0,072 г.

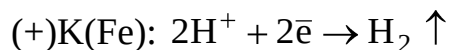
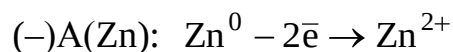
Задача 3. Определите продукты коррозии в кислой среде и во влажном воздухе для оцинкованного и луженого железа при нарушении целостности покрытия.

Решение: а) коррозия оцинкованного железа (Zn/Fe):

во влажном воздухе:

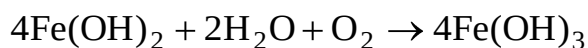
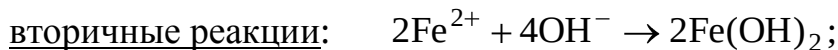
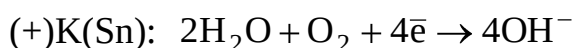
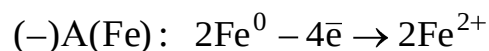


в кислой среде:

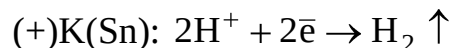
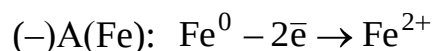


б) коррозия луженого железа (Fe/Sn):

во влажном воздухе:



в кислой среде:



Электролиз

1. Понятие об электролизе, электродные процессы
2. Электролиз расплавов
3. Электролиз водных растворов. Правила электролиза.
4. Растворимый анод
5. Законы Фарадея. Выход по току.
6. Потенциал разложения. Перенапряжение.
7. Применение электролиза
8. Сравнительная характеристика гальванического элемента и электролизной ячейки
9. Задачи

1. Понятие об электролизе, электродные процессы

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. Реакции восстановления протекают на катоде (–), реакции окисления на аноде (+).

Электродные процессы

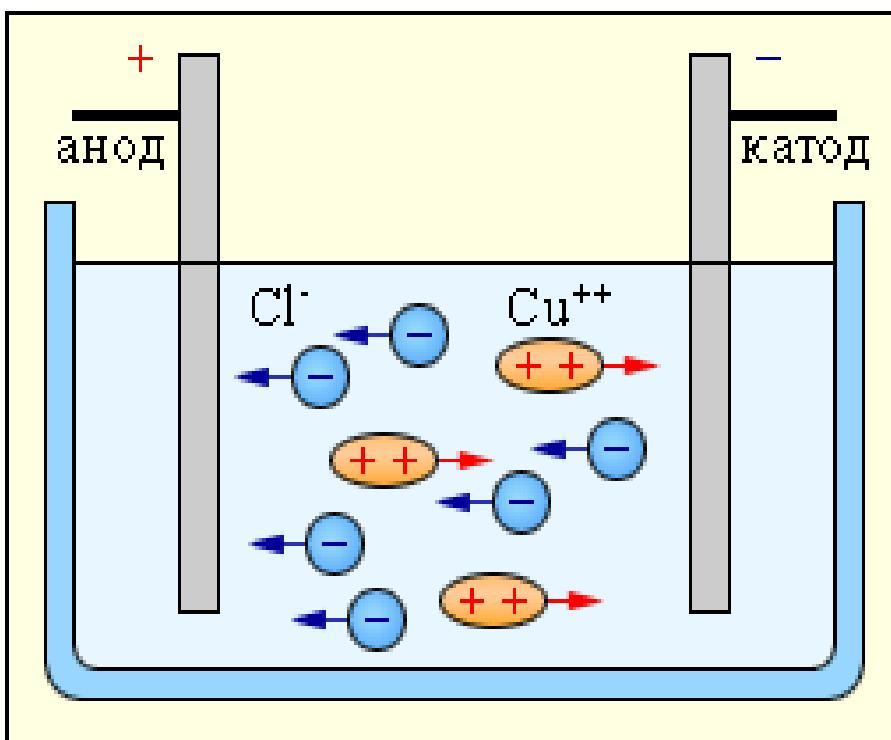
<i>КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ</i>	<i>АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ</i>
$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^0$	$\text{An}^{n-} - n\bar{e} \rightarrow \text{An}^0 (\text{An}^-: \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-})$
<i>восстановление ионов металлов</i>	<i>на инертном аноде</i>
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^0 - n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$
<i>восстановление молекул воды</i>	<i>на активном аноде</i>
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$	$4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
<i>восстановление ионов водорода</i>	<i>Окисление гидроксид-ионов</i>
	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$
	<i>окисление молекул воды</i>

Общий принцип состоит в том, что чем ниже окислительно-восстановительный потенциал соответствующей системы, тем легче происходит окисление аниона.



Виды электролиза:

1. Электролиз расплавов.
2. Электролиз растворов.
 - а) электролиз с инертным анодом;
 - б) электролиз с активным анодом.



2. Электролиз расплавов

Электродные процессы при электролизе расплавов

расплав $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ K(-) $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ A(+) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
расплав $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ K(-) $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ A(+) $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$
расплав $\text{FeSO}_4 = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ K(-) $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$ A(+) $\text{SO}_4^{2-} - 4\bar{e} \rightarrow \text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

3. Электролиз водных растворов. Правила электролиза.

1. При электролизе солей, содержащих катионы малоактивных металлов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} идет полное восстановление катионов металлов.
2. Катионы Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} восстанавливаются одновременно с H^+ .
3. Катионы K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} остаются в водном растворе, восстанавливаются молекулы воды.
4. Анионы бескислородных кислот и солей окисляются с образованием свободных галогенов.
5. Анионы оксикислот остаются в растворе, окисляются молекулы воды до кислорода.
6. Если в растворе содержится смесь катионов, то в первую очередь восстанавливаются катионы, имеющие наибольшее значение электродного потенциала.

Ряд разряженности

НА КАТОДЕ		
$K^+ Na^+ Mg^{2+} Al^{3+}$ АКТИВНЫЕ ТРУДНО разряжаемые	$Mn^{2+} Zn^{2+} Fe^{2+} Ni^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+}$ МАЛОАКТИВНЫЕ	$Cu^{2+} Ag^+ Au^+$ БЛАГОРОДНЫЕ ЛЕГКО разряжаемые
$\underbrace{\hspace{10em}}$ ТОЛЬКО H_2 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$	$\underbrace{\hspace{10em}}$ H_2, Me $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$	$\underbrace{\hspace{10em}}$ ТОЛЬКО Me $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$
НА АНОДЕ		
$SO_4^{2-} PO_4^{3-} CO_3^{2-} NO_3^-$ ТРУДНО разряжаемые		$Cl^- Br^- J^- S^{2-}$ ЛЕГКО разряжаемые
$\underbrace{\hspace{10em}}$ O_2 $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$		$\underbrace{\hspace{10em}}$ $Cl_2 Br_2 I_2 S$ $Cl^- - e^- \rightarrow Cl^0$ $2Cl^0 \rightarrow Cl_2 \uparrow$

Правила составления уравнений реакций процесса электролиза

Последовательность действий	Выполнение действий
1. Составить уравнение диссоциации соли	$NaBr \rightleftharpoons Na^+ + Br^-$
2. Показать перемещение ионов к соответствующим электродам	$K^-:$ Na^+ , катод $A^+:$ Br^- анод
3. Составить схемы процессов восстановления и окисления	$K^-:$ $Na^+ + 1e = Na^0$ (восстановление), $A^+:$ $Br^- - 1e = Br^0, 2Br^0 = Br_2$ или $2Br^- - 2e = Br_2^0$ (окисление)
4. Составить уравнение электролиза расплава соли	$2NaBr = 2Na + Br_2$

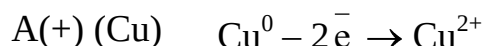
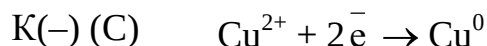
Электродные процессы при электролизе растворов:

Раствор $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	
K: Na^+, H^+	$\text{K}(-) 2\text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
A: OH^-	$\text{A}(+) 4\text{OH}^- - 4 \bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Раствор $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	
K: Na^+, H^+	$\text{K}(-) 2\text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
A: Cl^-, OH^-	$\text{A}(+) 2\text{Cl}^- - 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$
Раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	
K: Na^+, H^+	$\text{K}(-) 2\text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
A: $\text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-$	$\text{A}(+) 2\text{H}_2\text{O} - 4 \bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
Раствор $\text{FeCl}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	
K: $\text{Fe}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{K}(-) \text{Fe}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$
	$2\text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}^+$
A: Cl^-, OH^-	$\text{A}(+) 2\text{Cl}^- - 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$
Раствор $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	
K: $\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{K}(-) \text{Cu}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$
A: $\text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-$	$\text{A}(+) 2\text{H}_2\text{O} - 4 \bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
Раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = \text{Zn}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$	
K: $\text{Zn}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{K}(-) \text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$
	$2\text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
A: $\text{NO}_3^-, \text{OH}^-$	$\text{A}(+) 2\text{H}_2\text{O} - 4 \bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

4. Растворимый анод

Анод в процессе электролиза может оставаться без изменений или растворяться. Нерастворимые аноды изготавливают из платины, золота, иридия, их сплавов, графита. В определенных условиях из железа, никеля, свинца, олова. В данном случае анод служит для передачи электронов. Растворимый анод в процессе электролиза растворяется, т.е. окисляется. Образующиеся катионы переходят в раствор и переносятся на катод, где восстанавливаются до атомов.

Например: электролиз сульфата меди с медным анодом



5. Законы Фарадея. Выход по току.

ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

1. При прохождении электрического тока через электролит масса вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна заряду, прошедшему через электролит.

$$m = k \cdot \Delta q$$

$$m = k \cdot I \cdot \Delta \tau$$

где m – масса вещества (г);
 k – электрохимический эквивалент вещества;
 Δq – заряд (Кл);
 $\Delta \tau$ время (с).

2. При электролизе различных электролитов одинаковые количества электричества выделяют на электродах количества веществ, прямо пропорциональные их химическим эквивалентам.

$$k = C \frac{A}{n} = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} = \frac{M_f}{F}$$

где: k – электрохимический эквивалент вещества;

C – молярная концентрация (моль/л);

A – атомная масса вещества, выделившегося на электроде (г/моль);

n – количество электронов участников процесса;

F – постоянная Фарадея (Кл/моль);

M_f – эквивалентная масса вещества (г/моль экв).

Постоянная Фарадея – заряд, который несёт на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов (т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$).

$$1F = 96500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}$$

Электрохимический эквивалент – это величина, дающая весовое количество элемента, выделившегося на электроде при прохождении через раствор одного кулона электричества.

Объединенный закон электролиза: $m = \frac{M_f I \Delta \tau}{F}$.

Выход по току определяется по формуле: $\eta = \frac{m_{\text{факт}} \cdot F}{M_f I \Delta \tau}$

6. Потенциал разложения. Перенапряжение

Наименьшая величина электрического потенциала, под которой ток должен поступать в электролизер для бесперебойного процесса электролиза – **потенциал разложения** (напряжение разложения, вольтаж). Определяется только опытным путем. Разность между потенциалом разложения фактически необходимого для протекания электролиза в данной электрохимической системе и ЭДС гальванического элемента, отвечающего этой системе – **перенапряжение**.

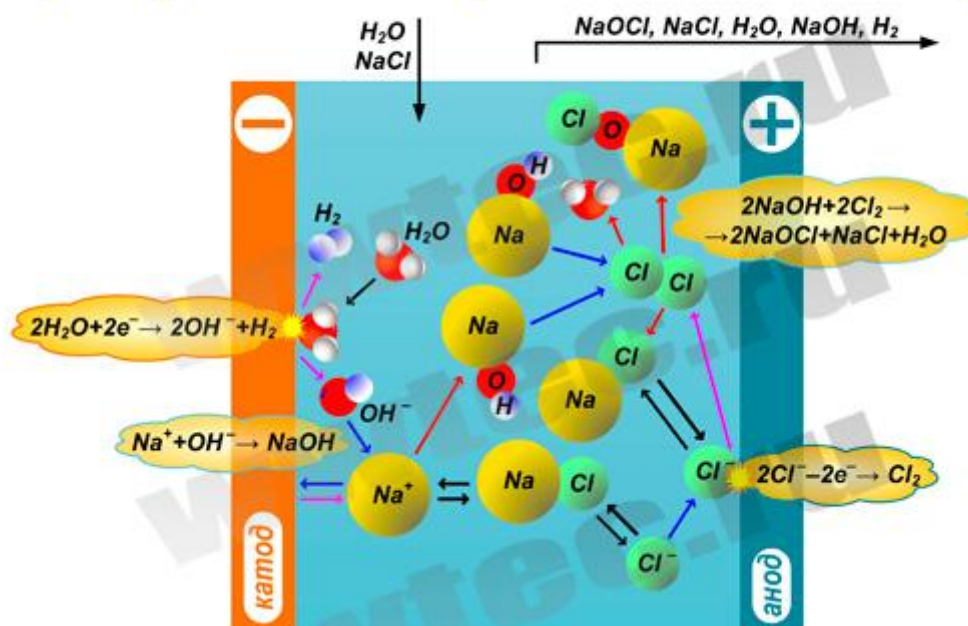
$$E_{\text{перенапряжения}} = E_{\text{разлож. (опыт)}} - E_{\text{разлож. (теор)}}$$

Перенапряжение может достигать большой величины, вызывая расход электроэнергии.

7. Применение электролиза

- ❖ получение металлов;
- ❖ очистка металлов;
- ❖ получение металлических покрытий;
- ❖ анодирование алюминия и его сплавов;
- ❖ получение различных химических веществ;
- ❖ защита от коррозии;
- ❖ зарядка аккумуляторов.

Наглядное изображение процессов, протекающих при электролизе раствора поваренной соли в электролитической ячейке без мембраны



8. Сравнительная характеристика гальванического элемента и электролизной ячейки

Zn – анод $\varphi^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ В}$ анодное окисление $\text{Zn}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ катодное восстановление катионов из раствора $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$		Cu – катод $\varphi^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ В}$ катодное восстановление $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ анодное окисление анионов из раствора $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
--	--	--

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимические системы могут быть двух видов: гальванические элементы и электролизный процесс. В гальванических элементах окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно, а

при электролизе реакции вызываются энергией, поступающей от внешнего источника постоянного тока.

Гальванические элементы состоят из двух электродов различных типов и электролитов, которые должны сообщаться между собой, но не смешиваться. На аноде (отрицательном электроде) протекают реакции окисления, на катоде (положительном электроде) – реакции восстановления. Максимальная разность потенциалов есть ЭДС. ЭДС рассчитывается как разность потенциалов катода и анода, каждый потенциал предварительно находится по уравнению Нернста.

Электрохимическая коррозия связана с возникновением гальванических пар. При коррозии разрушается более активный металл (анод). Искусственно создаваемые гальванические элементы используют для защиты металлов от коррозии (протекторная защита).

При электролизе (положительном электроде) идет процесс окисления, на катоде (отрицательном электроде) – восстановление. В зависимости от условий на катоде могут выделяться металл или водород, на аноде – галоген или кислород или происходит растворение анода.

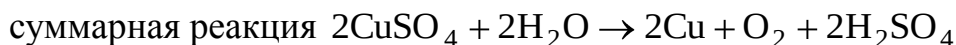
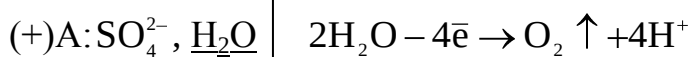
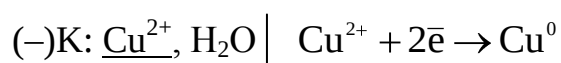
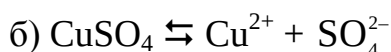
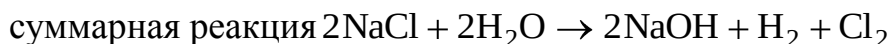
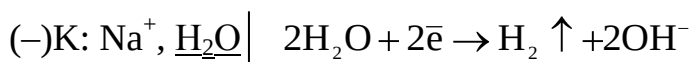
Количество веществ, выделяемых на электродах при электролизе, может быть рассчитано по законам Фарадея. Так как на электродах могут протекать побочные реакции, то количество электричества, которое затрачивается на выделение нужных продуктов, характеризуется выходом по току.

Гальванические элементы используют как химические источники тока, в аналитической химии для определения концентрации ионов в растворе. Процессы электролиза применяют для выделения и очистки металлов, получения активных химических веществ, осаждения гальванопокровов, зарядки аккумуляторов и защиты от коррозии металлов.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Определите продукты электролиза растворов NaCl и CuSO₄ с инертным анодом.

Решение: а) $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$



Задача 2. Сколько времени нужно пропускать ток в 10А через электролит, чтобы выделить 6 г магния из расплава вещества MgBr₂?

Дано:

$$I = 10 \text{ A}$$

$$m(\text{Mg}) = 9 \text{ г}$$

Решение:

1. Определим молярную массу эквивалента магния.

$$M(\text{Mg}) = 24 \text{ г/моль}; V(\text{Mg}) = II;$$

$$M(f(\text{Mg})) = \frac{1}{2} M(\text{Mg}) = \frac{1}{2} \cdot 24 = 12 \text{ г / моль}$$

$\Delta t - ?$

2. Определим время электролиза

$$m = \frac{M(f) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F}; \Rightarrow \Delta \tau = \frac{m \cdot F}{M(f(\text{Mg})) \cdot I} = \frac{9 \cdot 26,8}{12 \cdot 10} = 2,01 \text{ ч}$$

Ответ: 2 часа.

Задача 3. Водный раствор содержит смесь катионов Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺. В какой последовательности будут восстанавливаться ионы на катоде? Сколько кулонов электричества нужно пропустить через раствор, чтобы выделить по 1 г каждого металла?

Решение: 1. Определим стандартные электродные потенциалы металлов

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}.$$

Ионы металлов будут восстанавливаться в порядке уменьшения стандартных электродных потенциалов металлов: Ag (+0,8 В), Cu (+0,34 В), Zn (−0,76 В).

2. Определим молярные массы эквивалентов металлов и количества электричества, которые необходимы для восстановления 1 г каждого металла

по формуле: $m = \frac{M(f(x)) \cdot \Delta q}{F}; \Rightarrow \Delta q = \frac{m \cdot F}{M(f(x))}$

$$\text{В (Ag)} = \text{I}; M(f(\text{Ag})) = \frac{1}{1} M(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль}; \Delta q = \frac{1 \cdot 96500}{108} = 893,5 \text{ Кл}$$

$$\text{В (Cu)} = \text{II}; M(f(\text{Cu})) = \frac{1}{2} M(\text{Cu}) = \frac{1}{2} \cdot 64 = 32 \text{ г/моль}; \Delta q = \frac{1 \cdot 96500}{32} = 3015,6 \text{ Кл}$$

$$\text{В (Zn)} = \text{II}; M(f(\text{Zn})) = \frac{1}{2} M(\text{Zn}) = \frac{1}{2} \cdot 65 = 32,5 \text{ г/моль}; \Delta q = \frac{1 \cdot 96500}{32,5} = 2969,2$$

Кл

Ответ: Ионы будут восстанавливаться в последовательности: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

$$\Delta q (\text{Ag}) = 893,5 \text{ Кл}, \quad \Delta q (\text{Cu}) = 3015,6 \text{ Кл}, \quad \Delta q (\text{Zn}) = 2969,2 \text{ Кл}$$

Задача 4. Определите молярную массу эквивалента металла и его название, если для выделения металла потребовалось затратить 3037,16 Кл электричества. Валентность металла равна двум.

Дано:

$$\Delta q = 3037,16 \text{ Кл}$$

$$m = 1 \text{ г}$$

$$\text{В(Ме)} = 2$$

$\eta - ?$

Решение:

1. Определить молярную массу эквивалента металла.

$$m = \frac{M(f(x)) \cdot \Delta q}{F}; \Rightarrow M(f(x)) = \frac{m \cdot F}{\Delta q};$$

$$M(f(\text{Ме})) = \frac{1 \cdot 96500}{3037,16} = 31,7 \text{ г/моль}$$

2. Определить молярную массу двухвалентного металла ($\text{В} = 2$).

$$M(f(x)) = \frac{1}{z} M(x); M(x) = M(f(x)) \cdot \text{В}; M(\text{Ме}) = 31,7 \cdot 2 = 63,5 \text{ г/моль}$$

Ответ: металл медь, $M(f(\text{Cu})) = 31,7 \text{ г/моль}$

Задача 5. Ток силой 5 А пропускали через водный раствор сульфида натрия в течение 2 часов. Вычислите объем выделившегося на катоде водорода (условия нормальные).

Дано:

$$\Delta \tau = 2 \text{ ч}$$

$$I = 5 \text{ А}$$

$$V_0(\text{H}_2) - ?$$

Решение:

$$1. V(\text{H}_2) = I; M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}; M(f(\text{H})) = \frac{1}{1} M(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$$

2. Определим эквивалентный объем водорода $V(f(\text{H}_2))$

$$\begin{array}{l|l} 2 \text{ г } (\text{H}_2) \text{-----} 22,4 \text{ л (н.у.)} & \\ 1 \text{ г -----} x \text{ л} & x = 11,2 \text{ л} \end{array}$$

3. Определим объем водорода по формуле:

$$V_0(\text{H}_2) = \frac{V(fx) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F}; V_0(\text{H}_2) = \frac{11,2 \cdot 2 \cdot 5}{26,8} = 4,2 \text{ л}$$

Ответ: 4,2 литра.

Задача 6. При электролизе водного раствора AgNO_3 с нерастворимым анодом в течение 25 минут при силе тока 3 А на катоде выделилось 4,8 г серебра. Рассчитайте выход по току.

Дано:

$$\Delta t = 25 \text{ мин.} = 0,42 \text{ ч}$$

$$I = 3 \text{ А}$$

$$m(\text{Ag}) = 4,8 \text{ г}$$

$$\eta - ?$$

$$M(f(\text{Ag})) = \frac{1}{1} M(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль}$$

Решение:

1. Определить выход по току.

$$\eta = \frac{m \cdot F}{M\left(\frac{1}{1} \text{ Ag}\right) \cdot I \cdot \Delta t} \cdot 100\% = \frac{4,8 \cdot 26,8 \cdot 100}{108 \cdot 3 \cdot 0,42} = 90\%$$

Ответ: выход по току 90%.

Общие свойства металлов

План

1. Строение атомов металлов. Положение металлов в периодической системе. Группы металлов
2. Физические свойства металлов.
3. Химические свойства металлов
4. Способы получения металлов
5. Понятие о сплавах

1. Строение атомов металлов. Положение металлов в периодической системе. Группы металлов.

В настоящее время известно 111 химических элементов, большинство из них - металлы. Последние весьма распространены в природе и встречаются в самородном виде и в виде различных соединений в недрах земли, водах рек, озер, морей, океанов, составе тел животных, растений и даже в атмосфере.

По своим свойствам металлы резко отличаются от неметаллов. Впервые это различие металлов и неметаллов определил М. В. Ломоносов. “Металлы, - писал он, - тела твердые, ковкие блестящие”.

Причисляя тот или иной элемент к разряду металлов, мы имеем в виду наличие у него определенного комплекса свойств:

1. Плотная кристаллическая структура.
2. Характерный металлический блеск.
3. Высокая теплопроводность и электрическая проводимость.
4. Уменьшение электрической проводимости с ростом температуры.
5. Низкие значения потенциала ионизации, т.е. способность легко отдавать электроны.
6. Ковкость и тягучесть.
7. Способность к образованию сплавов.

Все металлы и сплавы, применяемые в настоящее время в технике, можно разделить на две основные группы. К первой из них относят **черные металлы**

- железо и все его сплавы, в которых оно составляет основную часть. Этими сплавами являются чугуны и стали. В технике часто используют так называемые легированные стали. К ним относятся стали, содержащие хром, никель, вольфрам, молибден, ванадий, кобальт, титан и другие металлы. Иногда в легированные стали входят 5-6 различных металлов. Методом легирования получают различные ценные стали, обладающие в одних случаях повышенной прочностью, в других - высокой сопротивляемостью к истиранию, в третьих - коррозионной устойчивостью, т.е. способностью не разрушаться под действием внешней среды.

Ко второй группе относят **цветные металлы** и их сплавы. Они получили такое название потому, что имеют различную окраску. Например, медь светло-красная, никель, олово, серебро - белые, свинец - голубовато-белый, золото - желтое. Из сплавов в практике нашли большое применение: бронза - сплав меди с оловом и другими металлами, латунь - сплав меди с цинком, баббит - сплав олова с сурьмой и медью и др.

Это деление на черные и цветные металлы условно. Наряду с черными и цветными металлами выделяют еще группу благородных металлов: серебро, золото, платину, рутений и некоторые другие. Они названы так потому, что практически не окисляются на воздухе даже при повышенной температуре и не разрушаются при действии на них растворов кислот и щелочей.

Промышленная классификация металлов

Черные	
Железо и его сплавы (чугуны, стали, ферросплавы); марганец; хром	
Цветные	
Легкие	Алюминий, магний, титан
Тяжелые	Медь, свинец, никель, цинк, олово
Малые	Кобальт, кадмий, молибден, вольфрам, сурьма, ртуть, висмут
Благородные	Золото, серебро, металлы платиновой группы

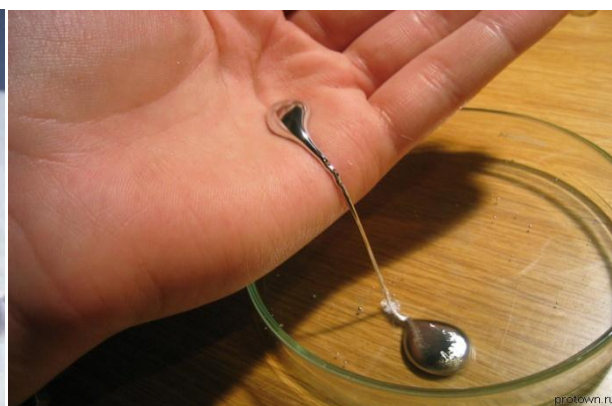
Редкие	
Легкие	Литий, рубидий, цезий, бериллий
Рассеянные	Галлий, индий, таллий, германий, рений
Тугоплавкие	Цирконий, гафний, ниобий, тантал
Редкоземельные	Лантан и лантаноиды
Радиоактивные	Радий, полоний, актиний и актиноиды

2. Физические свойства металлов.

С внешней стороны металлы, как известно, характеризуются прежде всего особым “металлическим” блеском, который обуславливается их способностью сильно отражать лучи света. Однако этот блеск наблюдается обыкновенно только в том случае, когда металл образует сплошную компактную массу.



Кальций



Ртуть

Правда, магний и алюминий сохраняют свой блеск, даже будучи превращенными, в порошок, но большинство металлов в мелкораздробленном виде имеет черный или темно-серый цвет. Затем типичные металлы обладают высокой тепло- и электропроводностью, причем по способности проводить тепло и ток располагаются в одном и том же порядке: лучшие проводники - серебро и медь, худшие - свинец и ртуть. С повышением температуры электропроводность падает, при понижении температуры, наоборот, увеличивается.

Очень важным свойством металлов является их сравнительно легкая механическая деформируемость. Металлы пластичны, они хорошо куются, вытягиваются в проволоку, прокатываются в листы и т.п.

Характерные физические свойства металлов находятся в связи с особенностями их внутренней структуры. Согласно современным воззрениям, кристаллы металлов состоят из положительно заряженных ионов и свободных электронов, отщепившихся от соответствующих атомов. Весь кристалл можно себе представить в виде пространственной решетки, узлы которой заняты ионами, а в промежутках между ионами находятся легкоподвижные электроны. Эти электроны постоянно переходят от одних атомов к другим и вращаются вокруг ядра то одного, то другого атома. Так как электроны не связаны с определенными ионами, то уже под влиянием небольшой разности потенциалов они начинают перемещаться в определенном направлении, т.е. возникает электрический ток. Наличием свободных электронов обуславливается и высокая теплопроводность металлов. Находясь в непрерывном движении, электроны постоянно сталкиваются с ионами и обмениваются с ними энергией. Поэтому колебания ионов, усилившиеся в данной части металла вследствие нагревания, сейчас же передаются соседним ионам, от них - следующим и т.д., и тепловое состояние металла быстро выравнивается; вся масса металла принимает одинаковую температуру.

По плотности металлы условно подразделяются на две большие группы: легкие металлы, плотность которых не больше 5 г/см^3 , и тяжелые металлы - все остальные. Плотность, а также температуры плавления некоторых металлов приведены в таблице.

Плотность и температура плавления некоторых металлов

Название	Атомный вес	Плотность, г/см^3	Температура плавления, С
<i>Легкие металлы.</i>			
Литий	6,939	0,534	179
Калий	39,102	0,86	63,6
Натрий	22,9898	0,97	97,8
Кальций	40,08	1,55	850

Магний	24,305	1,74	651
Алюминий	26,9815	2,702	660,1
Барий	137,34	3,5	710
<i>Тяжелые металлы</i>			
Цинк	65,37	7,14	419
Хром	51,996	7,16	1875
Марганец	54,9380	7,44	1244
Олово	118,69	7,28	231,9
Железо	55,847	7,86	1539
Кадмий	112,40	8,65	321
Никель	58,71	8,90	1453
Медь	63,546	8,92	1083
Висмут	208,980	9,80	271,3
Серебро	107,868	10,5	960,8
Свинец	207,19	11,344	327,3
Ртуть	200,59	13,546	-38,87
Вольфрам	183,85	19,3	3380
Золото	196,967	19,3	1063
Платина	195,09	21,45	1769
Осмий	190,2	22,5	2700

Частицы металлов, находящихся в твердом и жидком состоянии, связаны особым типом химической связи - так называемой металлической связью. Она определяется одновременным наличием обычных ковалентных связей между нейтральными атомами и кулоновским притяжением между ионами и свободными электронами. Таким образом, металлическая связь является свойством не отдельных частиц, а их агрегатов.

Магнитные свойства металлов

Группа	Свойства	Металлы
Диамагниты	Выталкиваются из магнитного поля	30 Au, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Zr
Парамагниты	Втягиваются в магнитное поле	Y, La, Ti, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Os, Ir, Pt
Ферромагниты	Имеют высокую магнитную восприимчивость	Fe, Co, Ni

3. Химические свойства металлов.

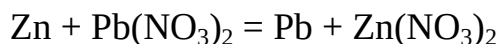
Основным химическим свойством металлов является способность их атомов легко отдавать свои валентные электроны и переходить в положительно заряженные ионы.



Реакция натрия с водой.

Окисление меди на воздухе.

Типичные металлы никогда не присоединяют электронов; их ионы всегда заряжены положительно. Легко отдавая при химических реакциях свои валентные электроны, типичные металлы являются энергичными восстановителями. Способность к отдаче электронов проявляется у отдельных металлов далеко не в одинаковой степени. Чем легче металл отдает свои электроны, тем он активнее, тем энергичнее вступает во взаимодействие с другими веществами. Опустим кусочек цинка в раствор какой-нибудь свинцовой соли. Цинк начинает растворяться, а из раствора выделяется свинец. Реакция выражается уравнением:



Из уравнения следует, что эта реакция является типичной реакцией окисления-восстановления. Сущность ее сводится к тому, что атомы цинка отдают свои валентные электроны ионам двухвалентного свинца, тем самым превращаясь в ионы цинка, а ионы свинца восстанавливаются и выделяются в виде металлического свинца. Если поступить наоборот, то есть погрузить кусочек свинца в раствор цинковой соли, то никакой реакции не произойдет.

Это показывает, что цинк более активен, чем свинец, что его атомы легче отдают, а ионы труднее присоединяют электроны, чем атомы и ионы свинца.

Вытеснение одних металлов из их соединений другими металлами впервые было подробно изучено русским ученым Бекетовым, расположившим металлы по их убывающей химической активности в так называемый “вытеснительный ряд”. В настоящее время вытеснительный ряд Бекетова носит название ряда напряжений.

В таблице представлены значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов. Символом Me^+/Me обозначен металл Me, погруженный в раствор его соли. Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак “–”, а знаком “+” отмечены стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li^+/Li	-3,02	Co^{2+}/Co	-0,28
Rb^+/Rb	-2,99	Ni^{2+}/Ni	-0,25
K^+/K	-2,92	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Sr^{2+}/Sr	-2,89	$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Na^+/Na	-2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
La^{3+}/La	-2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mg^{2+}/Mg	-2,34	Cu^+/Cu	+0,52
Al^{3+}/Al	-1,67	Ag^+/Ag	+0,80
Mn^{2+}/Mn	-1,05	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Cr^{3+}/Cr	-0,71	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Au^{3+}/Au	+1,42
Cd^{2+}/Cd	-0,40		

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов образуют электрохимический ряд напряжений металлов:

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

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

- 1) Чем меньше электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.
- 2) Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений после него.
- 3) Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, то есть находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

Представленный ряд характеризует поведение металлов и их солей только в водных растворах и при комнатной температуре. Кроме того, нужно иметь в виду, что высокая электрохимическая активность металлов не всегда означает его высокую химическую активность. Например, ряд напряжений начинается литием, тогда как более активные в химическом отношении рубидий и калий находятся правее лития. Это связано с исключительно высокой энергией процесса гидратации ионов лития по сравнению с ионами других щелочных металлов.

Отношение металлов к кислотам

Металл	HCl	H ₂ SO ₄		HNO ₃	
	разб, конц.	разб.	конц.	сильно разб.	конц.
Mg	MgCl ₂ + H ₂	MgSO ₄ + H ₂	MgSO ₄ + SO ₂ + H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃ + H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ + NO ₂ + H ₂ O
Al	AlCl ₃ + H ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂	На холоду пассивируется Al ₂ O ₃ + SO ₂ + H ₂ O t°: Al ₂ (SO ₄) ₃ + SO ₂ + H ₂ O	Почти не действует	На холоду пассивируется Al ₂ O ₃ + NO ₂ + H ₂ O t°: Al(NO ₃) ₃ + NO ₂ + H ₂ O
Mn	MnCl ₂ + H ₂	MnSO ₄ + H ₂	MnSO ₄ + SO ₂ + H ₂ O	Mn(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃ + H ₂ O	Mn(NO ₃) ₂ + NO ₂ + H ₂ O
Zn	ZnCl ₂ + H ₂	ZnSO ₄ + H ₂	ZnSO ₄ + SO ₂ + H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃ + H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ + NO ₂ + H ₂ O
Cr	CrCl ₂ + H ₂ При избытке HCl CrCl ₃ + H ₂	Cr ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂	На холоду пассивируется Cr ₂ O ₃ + SO ₂ + H ₂ O t°: Cr ₂ (SO ₄) ₃ + SO ₂ + H ₂ O		На холоду пассивируется Cr ₂ O ₃ + NO ₂ + H ₂ O t°: Cr(NO ₃) ₃ + NO ₂ + H ₂ O
Fe	FeCl ₂ + H ₂	FeSO ₄ + H ₂	На холоду пассивируется Fe ₂ O ₃ + SO ₂ + H ₂ O t°: Fe ₂ (SO ₄) ₃ + SO ₂ + H ₂ O	Fe(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃ + H ₂ O	На холоду пассивируется Fe ₂ O ₃ + NO ₂ + H ₂ O t°: Fe(NO ₃) ₃ + NO ₂ + H ₂ O
Co	CoCl ₂ + H ₂	CoSO ₄ + H ₂	CoSO ₄ + SO ₂ + H ₂ O		Дымящая кислота на холоду пассивирует
Ni	NiCl ₂ + H ₂	NiSO ₄ + H ₂	NiSO ₄ + SO ₂ + H ₂ O		
Sn	SnCl ₂ + H ₂	SnSO ₄ + H ₂	t°: SnSO ₄ + SO ₂ + H ₂ O	Медленно Sn(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃ + H ₂ O	H ₂ SnO ₃ + NO ₂ + H ₂ O Точнее xSnO ₂ · y H ₂ O + NO ₂
Pb	PbCl ₂ + H ₂	PbSO ₄ + H ₂	Pb(HSO ₄) ₂ + SO ₂ + H ₂ O		На холоду пассивируется Pb(NO ₃) ₂ + NO ₂ + H ₂ O
Cu			t°: Cu SO ₄ + SO ₂ + H ₂ O		Cu(NO ₃) ₂ + NO ₂ + H ₂ O
Ag			t°: Ag ₂ SO ₄ + SO ₂ + H ₂ O		AgNO ₃ + NO ₂ + H ₂ O
Hg			t°: Hg SO ₄ + SO ₂ + H ₂ O		Hg(NO ₃) ₂ + NO ₂ + H ₂ O

4. Способы получения металлов.

Огромное большинство металлов находится в природе в виде соединений с другими элементами. Только немногие металлы встречаются в свободном состоянии, и тогда они называются самородными. Золото и платина встречаются почти исключительно в самородном виде, серебро и медь - отчасти в самородном виде; иногда попадаются также самородные ртуть, олово и некоторые другие металлы.

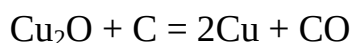
Добывание золота и платины производится или посредством механического отделения их от той породы, в которой они заключены, например промывкой воды, или путем извлечения их из породы различными реагентами с последующим выделением металла из раствора. Все остальные металлы добываются химической переработкой их природных соединений.

Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для получения этих металлов заводским путем, носят название **руд**. Главными рудами являются оксиды, сульфиды и карбонаты металлов.

Важнейший способ получения металлов из руд основан на восстановлении их оксидов углем.



Если, например, смешать красную медную руду (куприт) Cu_2O с углем и подвергнуть сильному нагреванию, то уголь, восстанавливая медь, превратится в оксид углерода(II), а медь выделится в расплавленном состоянии:



Подобным же образом производится выплавка чугуна из железных руд, получение олова из оловянного камня SnO_2 и восстановление других металлов из оксидов.

Для восстановления некоторых металлов из их оксидов применяют вместо угля водород, кремний, алюминий, магний и другие элементы. Процесс восстановления металла из его оксида с помощью другого металла называется металлотермией. Если, в частности, в качестве восстановителя применяется алюминий, то процесс носит название алюминотермии.

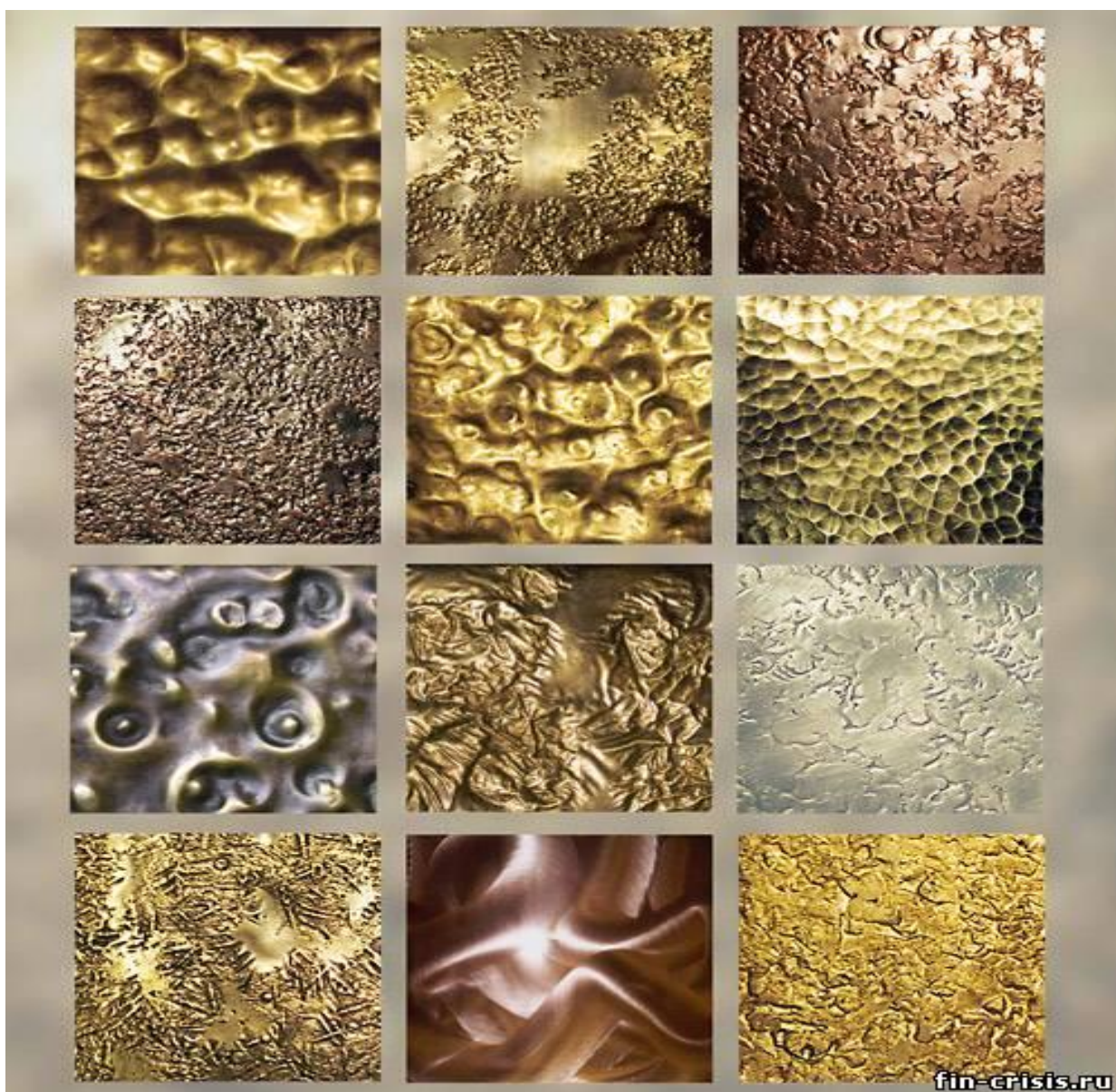
Очень важным способом получения металлов является также электролиз. Некоторые наиболее активные металлы получают исключительно путем электролиза, так как все другие средства оказываются недостаточно энергичными для восстановления их ионов.

Получение основных металлов и сплавов

Металл	Сырье	Процесс
Алюминий	Оксид алюминия, криолит, угольные электроды	Электролиз Катод: $2\text{Al}^{3+} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Al}$ Анод: $3\text{O}^{2-} - 6\text{e}^- \rightarrow 3/2\text{O}_2$
Железо	Оксид железа, порошок алюминия, воспламеняющиеся вещества; Оксид железа, метан;	Алюмотермия $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ Прямое восстановление $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CH}_4 \rightarrow 8\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$
Медь	Медистые сланцы, воздух, добавки (кокс, кварц), сульфат меди, серная кислота	Обжиг руды $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ Рафинирование меди
Цинк	Цинковая обманка, серная кислота, воздух	Обжиг руды $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ Растворение $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Электролиз раствора ZnSO_4
Чугун	Железная руда, кокс, воздух, добавки	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$
Сталь	Жидкий чугун (или оксиды железа и меллолом, губчатые окатыши с массовой долей железа 93%), кислород или воздух, добавки и легирующие элементы	Углерод и сопутствующие элементы, содержащиеся в жидком чугуне, окисляются кислородом и удаляются с помощью добавок в виде шлака

5. Понятие о сплавах.

Характерной особенностью металлов является их способность образовывать друг с другом или с неметаллами сплавы. Чтобы получить сплав, смесь металлов обычно подвергают плавлению, а затем охлаждают с различной скоростью, которая определяется природой компонентов и изменением характера их взаимодействия в зависимости от температуры. Иногда сплавы получают спеканием тонких порошков металлов, не прибегая к плавлению (порошковая металлургия). Итак сплавы - это продукты химического взаимодействия металлов.



Кристаллическая структура сплавов во многом подобна чистым металлам, которые, взаимодействуя друг с другом при плавлении и последующей кристаллизации, образуют: а) химические соединения, называемые интерметаллидами; б) твердые растворы; в) механическую смесь кристаллов компонентов.

Тот или иной тип взаимодействия определяется соотношением энергии взаимодействия разнородных и однородных частиц системы, то есть соотношением энергий взаимодействия атомов в чистых металлах и сплавах.

Современная техника использует огромное число сплавов, причем в подавляющем большинстве случаев они состоят не из двух, а из трех, четырех и большего числа металлов. Интересно, что свойства сплавов часто резко отличаются от свойств индивидуальных металлов, которыми они образованы. Так, сплав, содержащий 50% висмута, 25% свинца, 12,5% олова и 12,5% кадмия, плавится всего при 60,5 градусах Цельсия, в то время как компоненты сплава имеют соответственно температуры плавления 271, 327, 232 и 321 градус Цельсия. Твердость оловянной бронзы (90% меди и 10% олова) втрое больше, чем у чистой меди, а коэффициент линейного расширения сплавов железа и никеля в 10 раз меньше, чем у чистых компонентов.

Однако некоторые примеси ухудшают качество металлов и сплавов. Чугун (сплав железа и углерода) не обладает той прочностью и твердостью, которые характерны для стали. Помимо углерода, на свойства стали влияют добавки серы и фосфора, увеличивающие ее хрупкость.

Среди свойств сплавов наиболее важными для практического применения являются жаропрочность, коррозионная стойкость, механическая прочность и др. Для авиации большое значение имеют легкие сплавы на основе магния, титана или алюминия, для металлообрабатывающей промышленности - специальные сплавы, содержащие вольфрам, кобальт, никель. В электронной технике применяют сплавы, основным компонентом которых является медь. Сверхмощные магниты удалось получить, используя продукты взаимодействия кобальта, самария и других редкоземельных элементов, а

сверхпроводящие при низких температурах сплавы - на основе интерметаллидов, образуемых ниобием с оловом и др.



Силикокальций



Ферросилиций



Феррохром

Химический состав сплавов

Название	Состав (%)
Алюмель	Ni; Al (1,8-2,5); Mn (1,8-2,5); Si (0,8-2,0);
Баббит оловянный	Sn (82-84); Sb (10-12); Cu (6);
Баббит свинцовый	Pb (80-82); Sb 916-18); Cu (2);
Бронзы	Cu; Sn; Al; Be; Pb; Cr; Si; и др.
Дюралюминий	Al; Cu; Mg; Mn;
Инвар	Fe (63); Ni (36); Mn (0,5); C (0,5);
Константан	Cu (60); Ni (40);
Латуни	Cu с Zn (до 50); Al; Fe; Mn; Ni; Pb; и др.
Манганин	Cu (80); Mn (13); Ni (4);
Мельхиор	Cu с Ni (5-30); Fe; Mn;
Монель-металл	Ni с Cu (27-29); Fe; Mn;
Нейзильбер	Cu с Ni (5-35); Zn (13-45);
Хромоникелевая сталь	Cr (18); Ni (9);
Хромистая сталь	Cr (13-27);
Никелин	Cu с Ni (25-35); Mn; Fe; Zn;
Нихром	Ni (65-80); Cr (15); Si; Al;
Победит	WC (90); Co (10);
Платинородий	Pt (90); Ph (10);
Припой оловянно-свинцовый	Sn (30-70); остальное Pb;
Сплав Вуда	Bi (50); Pb (25); Sn (12,5); Cd (12,5);
Сталь	Fe; C (до 2);
Типографский сплав	Pb (84); Sb (11-12); Sn (4-5);
Томпак	Латунь с малым содержанием Zn (3-12);
Хромель	Ni; Cr (9-10); Co (1);
Чугун	Fe; C (>2,обычно 3-4,5); Mn; Si; S; P;.и др.

Соединения металлов в природе



Щелочные металлы в природе



Железо в природе

бурый железняк

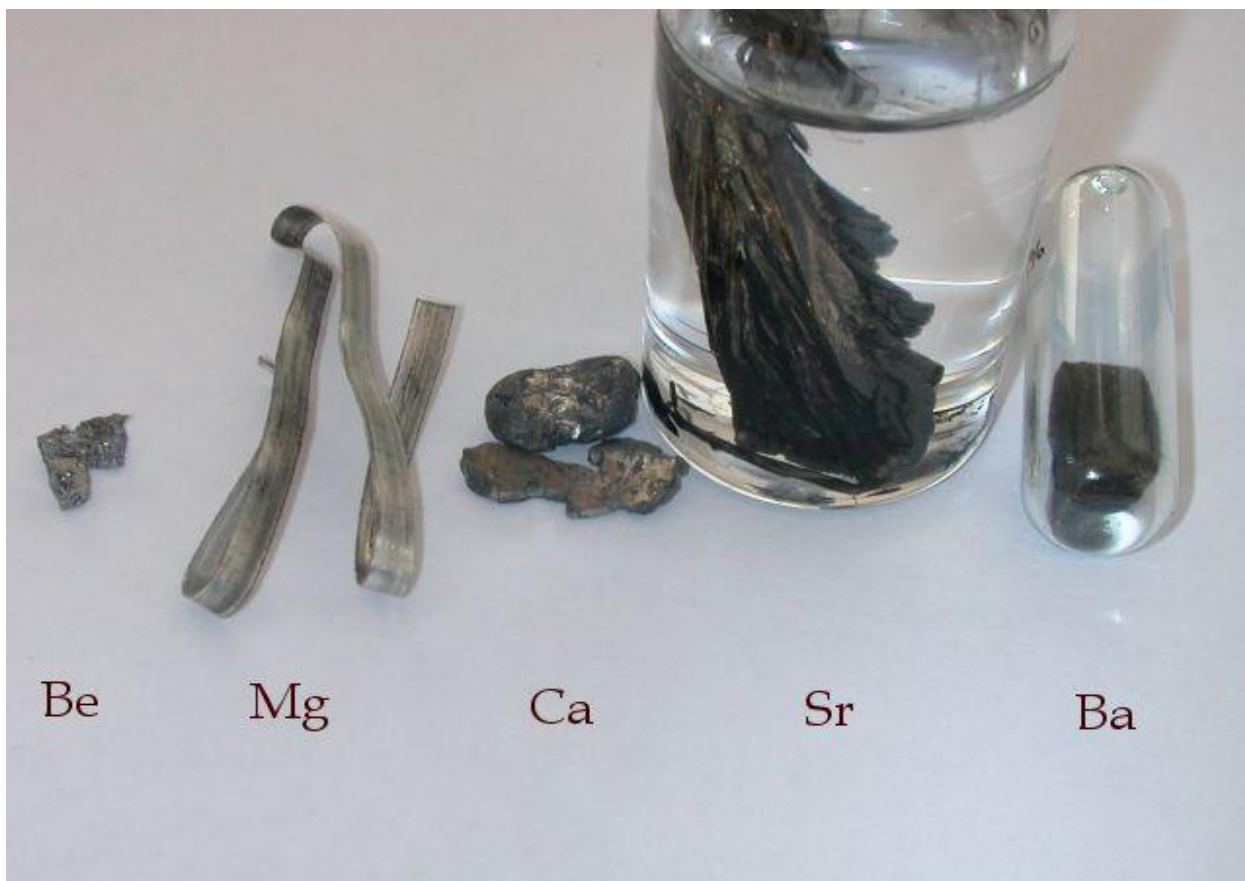


красный железняк



магнитный железняк

Металлы





Алюминий



Олово



Свинец



Хром



Марганец



Железо

Высокомолекулярные соединения

План

1. Определение ВМС, особенности свойств ВМС
2. Классификация
3. Получение
4. Свойства полимеров
5. Материалы из полимеров
6. Вулканизация
7. Некоторые полимеры

1. Определение ВМС, особенности свойств ВМС

Полимеры - это высокомолекулярные соединения, характеризующиеся молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов атомных единиц массы. Молекулы полимеров состоят из большого числа повторяющихся звеньев (одного или разных). остаются практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Олигомеры - вещества, молекулы которых включают определенное число составных звеньев, любое изменение числа звеньев приводит к изменению физических (иногда химических) свойств вещества. Число звеньев не превышает 100.

Особенности свойств ВМС:

1. Число звеньев не превышает 100.

Особенности свойств ВМС:

1. Не имеют определенной температуры плавления
2. Не летучи
3. Труднорастворимы
4. При растворении образуют очень вязкие растворы
5. Пластичны, эластичны, прочны

2. Классификация

По происхождению

1. Неорганические

- а) Природные (алмаз, слюда, асбест, цеолит, гликоген, хитин, РНК)
- б) Синтетические (стекло, цемент)

2. Органические

- а) Природные (крахмал, целлюлоза, белки, каучук)
- б) Искусственные (вискоза, целлофан)
- в) Синтетические (наylon, тефлон, полиэтилен, полистирол)

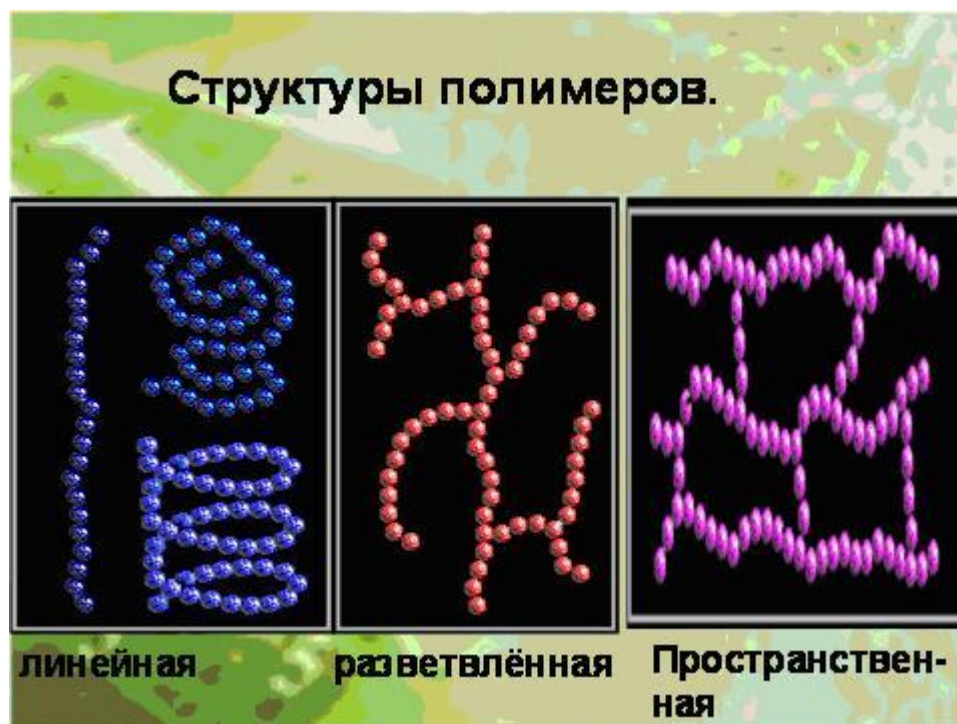
3. Элементорганические (силикон)

По строению макромолекул

1. Линейные

2. Разветвленные

3. Сетчатые



По составу цепей

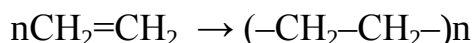
- 1. Гомополимеры (элементарные звенья одинаковы $(-A-A-)_n$)
- 2. Сополимеры (разные элементарные звенья $(-A-B-A-B-)_n$)

По отношению к нагреванию

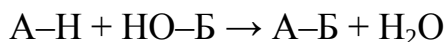
1. Термопластичные (при нагревании размягчаются, вязкотекучи длительное время, под давлением меняют форму)
2. Термореактивные (после термообработки материал приобретаем механическую прочность, стойки к нагреванию)
3. Термостойкие (имеют большой интервал рабочих температур)

3. Получение

Полимеризация – образование макромолекул за счет свободных валентностей мономеров, возникающих в результате разрыва одной или нескольких π – связей. Исходные вещества непредельные соединения этиленового, ацетиленового, диенового рядов. Продукт полимеризации полимер.



Поликонденсация – образование макромолекул за счет двух валентностей структурного звена освобождаются при образовании низкомолекулярных соединений. Продуктов поликонденсации два – полимер и низкомолекулярное соединение.



Степень полимеризации (n) определяет длину цепи и молекулярную массу полимера. Величина зависит от условий синтеза, природы мономера. Многократно повторяющаяся группа атомов – элементарное звено. Обобщенная формула полимера – структурное звено в скобках и степень полимеризации.

4. Свойства полимеров

1. Химические
 - а) Реакции соединения по поперечным связям
 - б) Взаимодействие функциональных групп друг с другом с образованием низкомолекулярных соединений
 - в) Взаимодействие с низкомолекулярными соединениями

г) Деструкция

2. Механические

а) высокоэластичное соединение при определенных условиях

б) механическое стеклование

в) образование термореактивных пластмасс жесткой сетчатой структуры

3. Электрические

а) большинство диэлектрики

б) полупроводники

5. Материалы из полимеров

Волокна – получают продавливанием растворов и расплавов через фильеры с последующим затвердеванием (полиамиды, полиакрилонитрилы).

Полимерные пленки – получают из расплавов полимеров подавливая через щелевые фильеры ил колондрованием. Используют для изоляции, упаковки, как основу для магнитных лент.



Лаки – растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях. Содержат пластификаторы, красители, отвердители. Применяют для изоляции покрытий, основа грунтовочного материала и лакокрасочных эмалей.



Клеи – композиции, способные соединять различные материалы вследствие образования прочных связей между их поверхностями и клеевой прослойкой.



Пластмассы – материалы, содержащие полимер, пластификатор, стабилизатор, краситель, наполнитель.



Пенопласты – высокопористые материалы с малой объемной массой. Готовят из поливинилхлорида, полистирола, аминопластов. Тепло–звуко непроницаемы.

Композиты – состоят из полимерной основы, армированной наполнителем. Армирующие наполнители определяют механические, теплофизические и электрические свойства полимеров. Вяжущее – смола фенолформальдегида или полиэтилена обеспечивает монолитность материала. По прочности сравнимы с металлами.



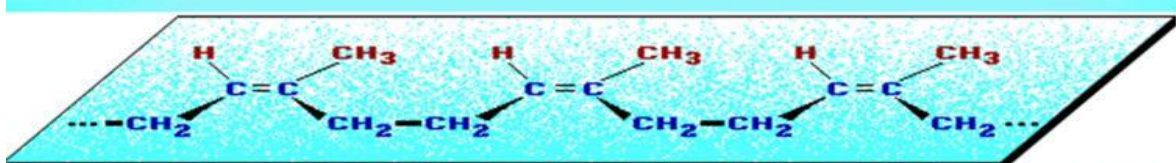
6. Вулканизация- технологический процесс, в котором пластичный каучук превращается в резину. В результате вулканизации фиксируется форма изделия и оно приобретает необходимые прочность, эластичность, твердость, усталостную выносливость и другие полезные

эксплуатационные свойства. С химической точки зрения вулканизация - соединение ("сшивание") гибких макромолекул каучука в трехмерную пространственную сетку (т. н. вулканизационную сетку) редкими поперечными химическими связями. Поперечные связи ограничивают необратимые перемещения макромолекул при механическом нагружении, но не изменяют их способности к высокоэластичной деформации.

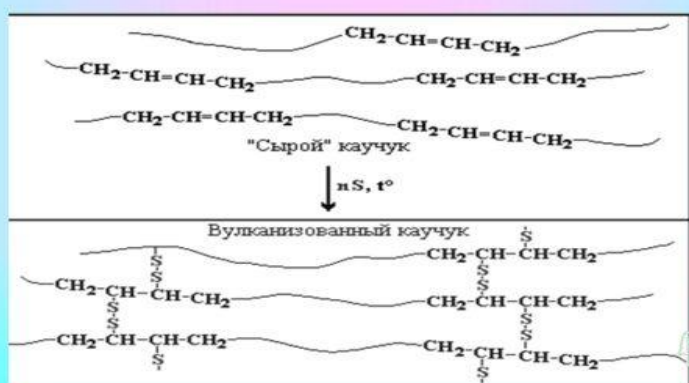
Вулканизация

- В 1939 г. американец Чарльз Нельсон Гудьир обнаружил, что каучук-сырец, смешанный при нагревании с небольшим количеством серы, превращается в эластичную резину.
- В зависимости от содержания серы и состава наполнителей получают различные сорта резины, отвечающие любым требованиям.
- Уже при введении 0,15% серы каучук меняет свойства. Вообще же количество вводимой при вулканизации серы колеблется от 2 до 5%.
- Сущность вулканизации заключается в образовании новых поперечных связей между полимерными цепями. При вулканизации серой мостики образуют дисульфидные группы, а при радикальной вулканизации появляются поперечные связи между полимерными цепями.
- Свойства синтетического каучука в значительной степени зависят от длины составляющих его молекулярных цепей.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ



ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКА





7. Некоторые полимеры

Название, элементарное звено	Физические свойства	Внешние свойства	Отношение к нагреванию
Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	$\rho = 0,92-0,96 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл}} = 108 - 140^\circ\text{C}$	Полупрозрачный, эластичный, на ощупь жирный	Термопластичен, из расплава можно вытянуть нить
Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-)_n$	$\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл}} = 50-60^\circ\text{C}$	Эластичный, в массе жесткий. Может быть окрашен в различные цвета	Быстро размягчается
Полиметилметакрилат $(-(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2)_n$	$\rho = 1,83-2,3 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл}} = 125^\circ\text{C}$	Твердый, прозрачный. Может быть окрашен в различные цвета	Термопластичен, из расплава нити не вытягиваются
Капрон $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-)_n$	$\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл}} = 50 - 55^\circ\text{C}$	Эластичен. Окрашен от белого до черного тонов	Легко размягчается, из расплава вытягивается нить
Полистирол $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$	$\rho = 1,03-1,1 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл}} = 85 - 110^\circ\text{C}$	Прозрачен или имеет молочный цвет, хрупкий	Термопластичен, из расплава вытягиваются нити
Полифенолформальдегид (карболит) $(-\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})-\text{CH}_2-)_n$	$\rho = 0,04-0,06 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл}} = 150^\circ\text{C}$	Твердый, хрупкий, окрашен в темные тона от четного до коричневого цвета	Нетермопластичен

Вяжущие материалы

План

1. Понятие о вяжущих материалах. Классификация
2. Гипсовые вяжущие вещества
3. Строительная известь
4. Гидравлическая известь
5. Портландцемент
6. Коррозия

1. Понятие о вяжущих материалах. Классификация

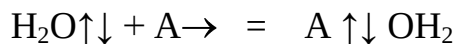
Строительными минеральными вяжущими веществами называют материалы (обычно в виде тонкоизмельченных порошков), образующие при смешивании с водой, а в отдельных случаях с растворами некоторых солей пластичную массу, под влиянием физико-химических процессов постепенно затвердевающие и переходящие в камневидное состояние.

Как следует из термодинамического описания химических процессов, самопроизвольно в стандартных условиях происходят процессы, в том числе и камнеобразование, для которых $\Delta G_{298}^0 < 0$.

Для того чтобы затвердевание системы произошло, необходимо выполнение определённых условий (условий М. М. Сычёва).

1. Химическая реакция между порошком твёрдого и жидкостью должна заканчиваться обязательным образованием комплексного соединения – гидрата, т.е. продукта, содержащего ионы соединения, образующего твёрдый порошок, и молекулы воды.
2. Отношение твёрдого (Т) к жидкости (Ж) должно быть равно или больше критической величины (а): $T/J \geq a$. Такое отношение может достигать двух – трёхкратного значения.
3. Скорость взаимодействия порошка и жидкости не должна быть ни мгновенной, ни слишком большой (техническое условие).

Для того чтобы осуществилось условие 1 – образование гидратов, надо, чтобы между катионом (акцептор А) порошка твёрдого вещества и молекулами воды, являющимися донорами электронных пар (донор Д), была возможность взаимодействия по донорно-акцепторному механизму:



Донор Д Акцептор А Гидрат

Кроме способности катиона и молекул воды образовывать химическую связь, при образовании гидратов следует учитывать отношение размеров катиона и аниона; если отношение приближается к единице, то молекулам воды не хватает физического места в структуре соли, гидрат не образуется и твердение не происходит.

Гидратообразование (комплексобразование) обуславливает возможность проявления дисперсной системой вяжущих свойств в зависимости от положения в таблице Д. И. Менделеева, оно увеличивается в пределах подгруппы снизу вверх, а по периоду – справа налево. В таком же направлении изменяется вяжущая способность системы в зависимости от катиона соли. Количественной оценкой вяжущей способности системы является показатель прочности при сжатии (под прочностью понимается сопротивление системы разрушению).

В основе классификация вяжущих веществ лежит состав, основные свойства и область применения

1. Воздушные вяжущие

Смешанные с водой твердеют, сохраняют и повышают свою прочность на воздухе (гипсовые и магнезиальные вяжущие и воздушная известь).

2. Гидравлические вяжущие вещества

После затворения водой твердеют на воздухе и продолжают наращивать прочность в воде (портландцемент и его разновидности, пуццолановые и шлаковые вяжущие, глиноземистый и расширяющийся цементы, гидравлическая известь, романцемент).

Выделим две классификации вяжущих – по положению в таблице Д. И. Менделеева и по эксплуатационным свойствам.

По первой классификации в соответствии с принадлежностью к семейству катиона – акцептора, обеспечивающего твердение, вяжущие системы (цементы) можно разделить на s-, p-, d- цементы. Например, кристаллогидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обеспечивает получение s-цемента, т. к. кальций – s-элемент; $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ лежит в основе получения d-цемента; т. к. цинк – d-элемент; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – p-цемент, т. к. Al – p-элемент.

Классификация по положению в таблице Д. И. Менделеева позволяет, во – первых, прогнозировать проявление вяжущего свойства как свойства электронных аналогов s-, p- и d- элементов; во-вторых, химическая классификация позволяет прогнозировать прочность химической связи в гидратах, а следовательно, и прочность вяжущих систем на их основе в направлении роста энергии орбиталей – акцепторов $d > p > s$ при прочих равных условиях – степени дисперсности, величине Т/Ж, температуре, давлении. В- третьих, она позволяет предвидеть клеящую способность системы, или иначе, адгезионные свойства, например, p- и d-цементы должны обладать более высокой клеящей способностью (адгезией), чем s-цементы, т.к. энергия p- и d-орбиталей выше, чем энергия s-орбиталей.

Четвёртая особенность этой классификации состоит в том, что она позволяет прогнозировать механические свойства полученных искусственных камней. Более гибкие, гантелевидное направленности в пространстве, например p-орбитали, характерные для p-цементов, будут способствовать более “гибкой” структуре материала – искусственного камня, т.е. более высокой прочности при изгибе.

Вторая классификация вяжущих систем на растворимости гидратов в воде и на соответствующей растворимости искусственных каменных материалов. Можно выделить две группы вяжущих: воздушные, кристаллогидраты которых и, следовательно, искусственные камни растворимы в воде, и гидравлические, кристаллогидраты которых и,

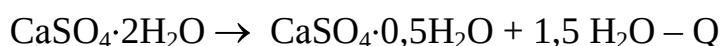
следовательно, затвердевший материал на их основе в воде не растворимы. К воздушных вяжущих относятся сульфатные, хлоридные, нитратные s-, p- и d-цементы, а также силикатные и алюминатные ns¹-цементы (1 главная подгруппа), к гидравлическим - силикатные, алюминатные и фосфатные s-, p- и d-цементы. Наибольшее применение в строительной практике из воздушных вяжущих имеют гипсовые, магнезиальные и гашёная известь, гидратация и твердение которых протекает по реакциям, осуществляющимся в системе из избытка порошка (Т) и недостатка жидкости затвердения (Ж) ($T/J \sim 2 \div 3$) и приводящим, поэтому к возникновению камня.

2. Гипсовые вяжущие вещества

Гипсовые вяжущие вещества делят на две группы:

- а) низкообжиговые (нагревают $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до $150-160^\circ\text{C}$, который частично переходит в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)
- б) высокообжиговые (обжиг $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до $700-900^\circ\text{C}$). Полностью теряется вода, образуется CaSO_4 строительный высокопрочный гипс.

Строительным гипсом называют воздушное вяжущее вещество, состоящее преимущественно из полуводного гипса



Полуводный гипс



Гипс

Технология получения строительного гипса складывается из дробления, помола и тепловой обработки гипсового камня. Имеется несколько технологических схем производства:

1. Предварительная сушка, помол, обжиг;
2. Обжиг, измельчение;
3. Помол и обжиг совмещены.

Схватывание и твердение вяжущего вещества заключается в том, что при смешивании с водой оно образует пластичное тесто, превращающееся впоследствии в твердое камневидное тело с определенной прочностью. Превращение происходит постепенно и обусловлено химическими и физическими процессами. Основная реакция при твердении гипса протекает по уравнению $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Затвердевание и упрочнение гипса объясняется срастанием частиц (коллоидных размеров) малорастворимых кристаллов в процессе образования их из пересыщенного раствора. Рост прочности системы обычно заканчивается немного раньше полного перехода полуводного гипса в двуводный. Это объясняется частичным разрушением структуры под влиянием внутренних напряжений которые возникают в процессе направленного роста кристаллов. Гидратация основной массы полуводного гипса и кристаллизация двуводного заканчивается одновременно через 20-40 минут после затворения. Достигается максимальная прочность системы во влажном состоянии. По мере высыхания прочность увеличивается из-за исчезновения скольжения кристаллов. Процесс твердения гипса можно

ускорить сушкой до 65°C , чтобы избежать повторной дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Свойства строительного гипса:

- а) для получения теста нормальной густоты берут воду 50-70% от массы гипса. С увеличением количества воды затворения плотность гипса уменьшается;
- б) более тонкий помол способствует повышению его прочности даже при некотором увеличении водопотребления;
- в) начало схватывания быстросхватывающегося и быстро твердеющего гипса не ранее 4 минут, конец не позднее 30 минут, но не ранее 6 минут с момента затворения. Повышение температуры до $40-45^{\circ}\text{C}$ способствует ускорению схватывания, выше этого предела - замедленно.

Гипсовая вяжущая система – s-цемент, т.к. кальций s-элемент. Из электронных аналогов подобных свойством обладают сульфаты бериллия и магния, а сульфаты стронция и бария не образуют гидратов и искусственного камня вследствие особенностей их геометрического строения, т.е., как уже отмечалось, вяжущая способность уменьшается при движении по подгруппе сверху вниз.

Кроме s-элементов, искусственные камни образуются из сульфатов на основе p-элементов, например гидратов сульфата алюминия, и d-элементов, например гидратов сульфатов железа, никеля, кобальта, цинка, меди.

Сульфаты можно заменить на хлориды. Хлоридные вяжущие системы образуют кальций и его электронные аналоги - магний, стронций, барий, а также p-элементы, например алюминий и d-элементы, например никель, кобальт.

Если взять порошок оксида магния MgO (каустический магнезит) и смешать (затворить) с раствором соли хлорида магния MgCl_2 , то камень формируется (при условии избытка порошка твёрдого – оксида магния)

благодаря самопроизвольной экзотермической реакции образования комплексного гидроксохлорида магния:



порошок



Исходная паста → Магнезиальный камень

Прочность магнезиального камня выше, чем гипсового. Магнезиальная вяжущая система также является s-цементом; электронные аналоги магния дают подобные вяжущие свойства по группе сверху вниз – это значит, что прочность при прочих равных условиях в пределах группы падает.

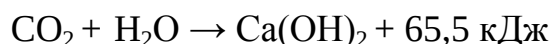
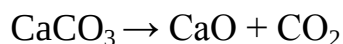
3. Строительная известь

Получают обжигом кальциево-магниевых пород мела, известняка, доломита. Толстомолотую строительную известь получают гашением водой размола негашеной извести.



Строительная известь

В зависимости от условий твердения строительную известь разделяют на воздушную и гидравлическую. Воздушную делят на кальциевую (CaCO_3), магниевую (MgCO_3), доломитовую ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Гидравлическую на слабогидравлическую и сильногидравлическую. Технологически процесс получения извести состоит из добычи известняка, дробления, сортировки и обжига. После обжига комовую известь измельчают получая негашенную известь, либо гасят водой, получая гашеную известь.



Теоретически для гашения извести в пушонку необходимо воды 32,13% от массы оксида кальция. Практически в зависимости от состава извести, степени обжига и способа гашения берут в два раза, иногда в три раза больше, т.к. часть воды испариться при повышении температуры. Особенно быстро протекает гашение паром, при повышенном давлении в закрытых барабанах. Молотая негашенная известь потребляет меньше воды. Для ускорения твердения растворных и бетонных смесей на молотой негашенной извести всех составов вводят HCl , CaCl_2 , уменьшают водоизвестковое соотношение.

Для замедления твердения в начальный период добавляют гипс, сульфат натрия или увеличивают водоизвестковое соотношение и удлиняют сроки перемешивания смесей.

В зависимости от вида извести, условий, в которых протекает процесс её твердения, различают три вида твердения:

карбонатное;

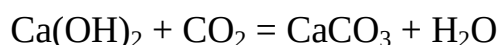
гидратное;

гидросиликатное.

Карбонатное состоит из 2 частей:

-испарение воды, постепенная кристаллизация Ca(OH)_2 из раствора;

-образование CaCO_3



Прочность материала при этом увеличивается.

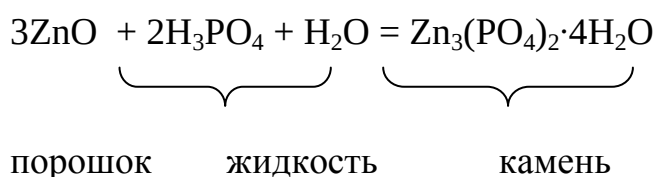
Гидратное -постепенное превращение в твердое камневидное тело молотой негашенной извести. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Условиями, способствующими гидратационному твердению, являются быстрый и равномерный отвод выделяющегося при твердении тепла.

Гидросиликатное твердение характерно для тепловой обработки изделий в автоклавах. Обработывают паром при повышенном давлении 0,8-1,6 МПа, что соответствует 174,4-200°C.

4. Гидравлическая известь

Гидравлическая известь это продукт умеренного обжига при 900-1100°C мергелистых известняков, содержащих 6-20% глинистых примесей. При разложении CaCO_3 часть CaO соединяется с SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , образуя силикаты $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, алюминаты $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ферриты $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, обладающих способностью твердеть на воздухе и в воде. Гидравлическая известь содержит большое количество CaO , поэтому гасится водой. К гидравлическим вяжущим относятся и фосфатные системы, например цинкофосфатная, которая состоит из порошка оксида цинка и жидкости затворения H_3PO_4 , затвердевающих в камень при выполнении условий Сычёва:



5. Портландцемент

Портландцементом называют гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе. Получают его тонким измельчением обожженной до спекания сырьевой смеси - клинкера.



Цементный клинкер

Для регулирования сроков схватывания цемента к клинкеру при помоле добавляют гипс в количестве 1,5% и не более 3,5% массы цемента в пересчете на SO_3 .

Известняк используемый для производства портландцемента, в основном состоит из CaO и CO_2 , глина содержит SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .



Портландцемент

Химический состав портландцемента

Оксид	(в %)	Оксид	Содержание (в %)
CaO	62-67	Al ₂ O ₃	4-7
SiO ₂	21-24	Fe ₂ O ₃	2-5

Повышенное содержание CaO обуславливает увеличение скорости твердения портландцемента его высокую прочность и несколько пониженную водостойкость.

Несколько большее содержание SiO₂ замедляет сроки твердения цемента в начальный период при достаточно интенсивном нарастании прочности в длительные сроки. Имеют большую водостойкость.

Повышенное содержание Al₂O₃ способствует ускоренному твердению цемента в первые сроки, но водостойкость, морозостойкость и сульфатостойкость понижены.

Оксид железа Fe_2O_3 способствует снижению температуры спекания клинкера и росту стойкости цемента к действию сульфатных вод.

В портландцементе могут присутствовать MgO , K_2O , Na_2O , снижающие качество цемента.

Основные минералы портландцемента

Химическое название	Химическая формула	Краткая формула	Название	Содержание (в %)
Трехкальциевый силикат	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	алит	45-60
Двухкальциевый силикат	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	белит	15-35
Трехкальциевый алюмосиликат	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	целит	4-14
Четырехкальциевый алюмоферрит	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF		10-18

Минеральный состав клинкера - одна из наиболее важных и надежных характеристик.

-Цементы с повышенным содержанием в клинкере C_3S и умеренным количеством C_3A твердеют особенно быстро и набирают прочность.

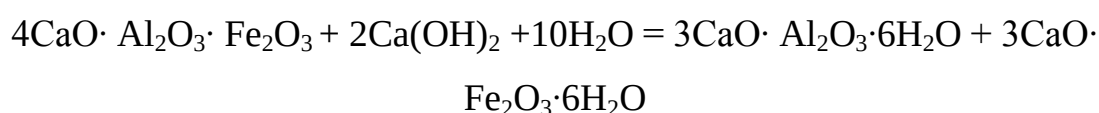
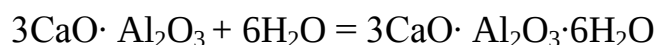
-Цементы с повышенным содержанием C_3A быстро схватываются и твердеют в ранние сроки, но обладают пониженной морозостойкостью и стойкостью в минерализованных водах.

Твердение портландцемента. При затворении портландцемента водой образуется пластичное клейкое цементное тесто, постепенно густеющее и приобретающее камнеподобное состояние.



Бетон

Типичными реакциями, характерными для твердения портландцемента и др. вяжущих веществ, являются реакции, протекающие с присоединением воды. Могут идти без распада основного вещества или сопровождаться его распадом.

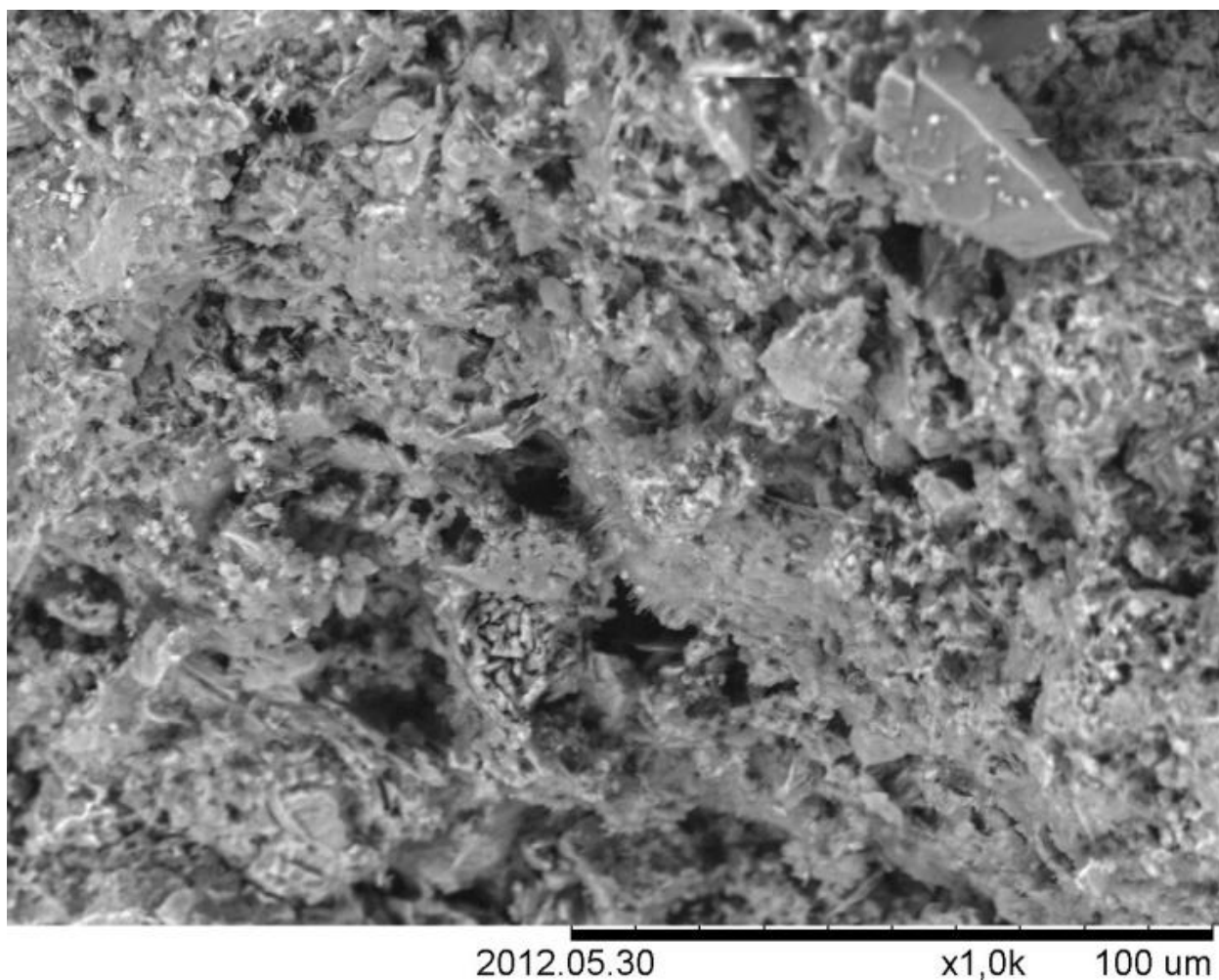


Образуются смешанные кристаллы $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Наиболее быстро взаимодействует с водой C_3A , затем C_4AF , далее C_3S , потом C_2S .

Чем быстрее гидрализуется минерал, тем быстрее нарастает его прочность. Твердение портландцемента сопровождается равномерным изменением объема. Если процесс протекает на воздухе, за счет испарения влаги возможно уменьшение объема, а при твердении в воде идет набухание. При взаимодействии портландцемента с водой выделяется тепло, вследствие чего внутри массивных сооружений температура может значительно возрасти до 50-60°C.

Структура цементного камня. Затвердевший цементный камень это микроскопически неоднородная система, состоящая из сrostков и гелеобразных масс, представленных частицами коллоидных размеров. На структуру бетона оказывает влияние пористость цементного камня, связанная с начальным содержанием воды в бетонной смеси и количеством вовлеченного при её приготовлении воздуха.



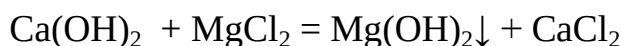
Структура цементного камня

6. Коррозия

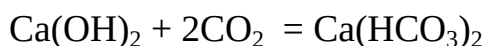
В условиях окружающей среды искусственные камни (вяжущие системы) вступают в самопроизвольные реакции с соответствующими окружающей среде и могут разрушаться. В основе разрушения искусственного камня лежат химические реакции, приводящие к понижению внутренней энергии системы в целом (ΔG реакций коррозии

отрицательно). Чаще всего встречаются следующие виды коррозии: магниальная, углекислотная, сульфатная.

Магниальная коррозия – это взаимодействие $\text{Ca}(\text{OH})_2$, получаемого в искусственном камне по реакции (1) из табл. 2 и солей магния из морских и почвенных вод:

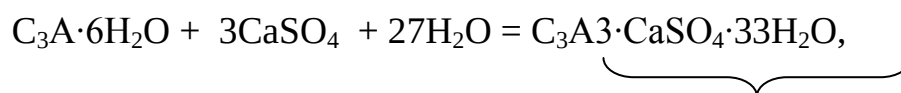


Углекислотная коррозия происходит под воздействием углекислого газа воздуха по реакции:



и приводит к образованию растворимого гидрокарбоната кальция, который в последующем вымывается из цементного камня.

Сульфатная коррозия камня обязана реакции образования этtringита:



этtringит

который имеет больший объём, чем исходные фазы, и в данном случае его образование вызывает разрушение камня подобно тому, как замерзание воды разрушает ёмкость сосуда, в котором она находится.



Справочные сведения по строительным материалам

ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

После затворения водой твердеют на воздухе и продолжают наращивать прочность в воде

Портландцемент и его разновидности;

Пуццолановые и шлаковые вяжущие;

Глиноземные и расширяющиеся цементы;

Гидравлическая известь;

Романцемент

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА (%)

CaO – 63–67 Al₂O₃ – 4–7

SiO₂ – 21–24 Fe₂O₃ – 2–5

MgO, K₂O, Na₂O (в небольшом количестве)

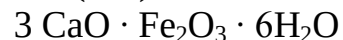
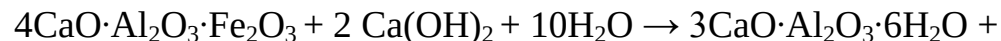
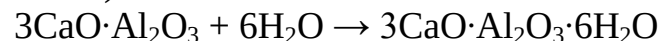
Влияние состава на качество цемента:

CaO – увеличивает скорость твердения, прочность, но понижается водостойкость;

SiO₂ – замедляет скорость твердения в начальный период, но нарастает прочность в длительные сроки

Fe₂O₃ – снижение температуры спекания клинкера, рост стойкости цемента к действию сульфатных вод

MgO, K₂O, Na₂O снижают качество

ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

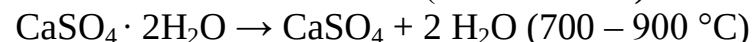
После смешивания с водой твердеют, сохраняют и повышают прочность на воздухе

ГИПС

ПОЛУЧЕНИЕ: низкообжиговый (150 – 160 °С)

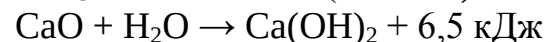


высокообжиговый (700 – 900 °С)

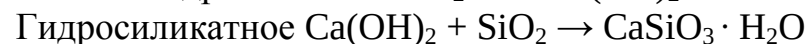
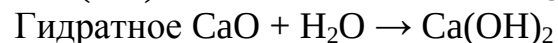
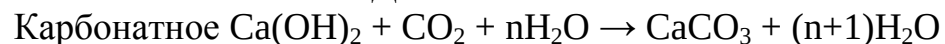


СТРОИТЕЛЬНАЯ ИЗВЕСТЬ

ПОЛУЧЕНИЕ: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (1000 °С)



ТВЕРДЕНИЕ ИЗВЕСТИ



ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ИЗВЕСТЬ

ПОЛУЧЕНИЕ: УМЕРЕННЫЙ ОБЖИГ ПРИ 900 -1100 °С МЕРГЕЛИСТЫХ ИЗВЕСТНЯКОВ,
СОДЕРЖАЩИХ 6-20% ГЛИНИСТЫХ ПРИМЕСЕЙ

СОСТАВ: СИЛИКАТЫ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, АЛЮМИНАТЫ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ФЕРРИТЫ $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

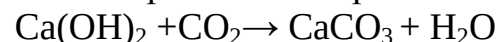
КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТА

РАСТВОРЕНИЕ И ВЫМЫВАНИЕ Ca(OH)_2

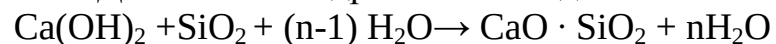
камень становится пористым, теряет прочность

ПРЕДОХРАНЕНИЕ

Образование корки

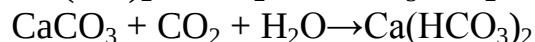
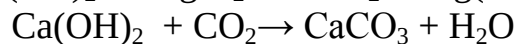
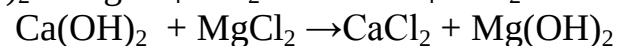
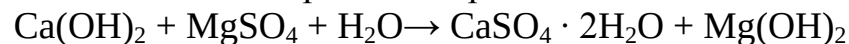


Добавление гидравлических добавок

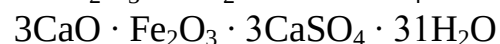


РАЗРУШЕНИЕ ВОДОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ СОЛИ

возрастает пористость



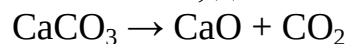
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАСТВОРЕННЫМ В ВОДЕ ГИПСОМ (СУЛЬФАТНАЯ КОРРОЗИЯ)



ИЗВЕСТЬ

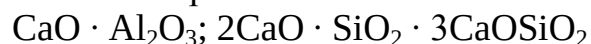
Получение (декарбонизация)

Температура 900-1000°C, давление нормальное



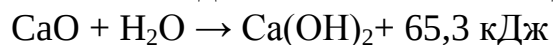
Минералогический состав

при 1000-1200°C



Гашение

(количество воды – 70% от веса оксида)



Гашеная известь Ca(OH)_2

(аморфный порошок – «ПУШОНКА», содержит 75% объема воздуха и 25% извести, в присутствии воды коллоидный раствор)

Известковое тесто

(50% воды и 50% оксида кальция)

Известковое молоко

(избыток воды, т.е. 0,13% раствор Ca(OH)_2 и взвесь нерастворенных веществ)

Известковая вода

(прозрачный отфильтрованный раствор гидроксида кальция)

Известковый раствор

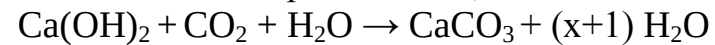
(смесь известкового теста с песком в отношении 1:3)

ТВЕРДЕНИЕ

Испарение воды;

Постепенная кристаллизация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из пересыщенного раствора;

Карбонизация;



СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ВОЗДУШНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Гипс высокопрочный

(Пределы прочности на сжатие 15-40 МПа, на растяжение 2,5-5 МПа, через 7 суток после схватывания) –
изготовление строительных деталей

Гипс высокообжиговый

(Пределы прочности на сжатие 10-20 МПа, на растяжение 1,4-2,5 МПа, срок схватывания не нормируется) –
изготовление кладочных и штукатурных растворов

Гипс строительный

(Пределы прочности на сжатие 3,5-4,5 МПа, через 7 суток после схватывания). Время схватывания 4-30 минут –
для штукатурных работ

Известь строительная (негашеная)

(Массовая доля активных CaO и MgO не менее 85%) – изготовление гашеной извести и силикатных изделий

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Портландцемент

(Пределы прочности на сжатие 30-40 МПа через 28 суток после начала схватывания, на изгиб 4,5-6,5 МПа.
Сроки схватывания 45 минут – 12 часов) – цемент общего назначения

Шлакопортландцемент

(Пределы прочности на сжатие 20-50 МПа через 28 суток после начала схватывания, на изгиб 3,5-6,0 МПа.
Сроки схватывания 45 минут – 12 часов) – для кладочных и отделочных цементных растворов

Глиноземистый цемент

(Предел прочности на сжатие 35-500 МПа через 3 суток после начала схватывания.
Сроки схватывания 30 минут – 12 часов) – для гидротехнических и подводных работ

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кирпич силикатный

(Предел прочности на сжатие 7,5-20 МПа, водопоглощение 8-16%, морозостойкость 15 циклов) –
для кладки стен и перегородок

Кирпич красный

(Предел прочности на сжатие 7,5-30 МПа, на изгиб 1,8-4 МПа, водопоглощение не менее 6%,
морозостойкость 15 -50 циклов) – кладка наружных и внутренних стен и фундаментов

Плитка кафельная

(Водопоглощение не более 16%. При нагреве до 100°C с последующим погружением в воду с температурой 20°C
не должно быть трещин и цека) – облицовка стен и перегородок внутри помещения

Качественный анализ

План

1. Предмет и задачи аналитической химии.
2. Классификация методов качественного анализа.
3. Основные понятия аналитической химии.
4. Сульфидная классификация катионов и анионов.
5. Классификация анионов

1. Предмет и задачи аналитической химии.

Аналитической химией называют науку о методах качественного и количественного исследования состава веществ (или их смесей). Задачей ан. химии является развитие теории химических и физико-химических методов анализа и операций в научных исследованиях.

Аналитическая химия состоит из двух основных разделов: *качественный анализ* состоит в “открытии”, т.е. обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество. *Количественный анализ* заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества.

2. Классификация методов качественного анализа.

Исследуя новое соединение, прежде всего определяют, из каких элементов (или ионов) оно состоит, а затем уже количественные отношения, в которых они находятся. Поэтому качественный анализ, как правило, предшествует количественному.

Все аналитические методы основаны на получении и измерении *аналитического сигнала*, т.е. любого проявления химических или физических свойств вещества, которое можно использовать для установления качественного состава анализируемого объекта или для количественной оценки содержащихся в нем компонентов. Анализируемым объектом может быть индивидуальное соединение в любом агрегатном состоянии. смесь

соединений, природный объект (почва, руда, минерал, воздух, вода), продукты промышленного производства и продукты питания. Перед анализом проводят отбор пробы, измельчение, просеивание, усреднение и т.д. Подготовленный для анализа объект называют образцом или пробой.

В зависимости от поставленной задачи выбирают метод. Аналитические методы качественного анализа по способу выполнения делятся на: 1) анализ “сухим” и 2) анализ “мокрым” путем.

Анализ “сухим” путем проводится с твердыми веществами. Он делится на пирохимический и метод растирания.

Пирохимический (греч. - огонь) вид анализа проводится нагреванием исследуемого образца в пламени газовой или спиртовой горелки, выполняется двумя путями: получение окрашенных “перлов” или окрашивание пламени горелки.

1. “Перлы” (франц. - жемчуг) образуются при растворении в расплаве солей $\text{NaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ - бура) или оксидов металлов. Наблюдая окраску полученных перлов “стекло” устанавливают присутствие тех или иных элементов в образце. Так, например, соединения хрома делают зеленую окраску перла, кобальта - синюю, марганца - фиолетово-аметистовую и т.д.



2. *Окрашивание пламени* - летучие соли многих металлов при внесении их в несветящуюся часть пламени окрашивают его в разные цвета, например, натрий - интенсивно желтый, калий - фиолетовый, барий - зеленый, кальций - красный и т.д. Методика: стальная проволочка очищается в растворе конц. соляной кислоты, прокаливается в пламени, чистая обмакивается в раствор или в сухой смеси анализируемого вещества и прокаливается в пламени спиртовки. По цвету пламени судят о присутствии элемента. Эти виды анализа используются в предварительных испытаниях и в качестве “экспресс” - метода.



Окрашивание пламени солями щелочных металлов

Анализ методом растирания. (1898г. Флавицкий) Исследуемый образец растирают в фарфоровой ступке с равным количеством твердого реагента. По окраске полученного соединения судят о наличии определяемого иона. Метод используется в предварительных испытаниях и проведения “экспресс” анализа в полевых условиях для анализа руд и минералов.

2. *Анализ “мокрым” путем* - это анализ образца, растворенного в каком-либо растворителе. В качестве растворителя чаще всего используют воду, кислоты или щелочи.

По способу проведения методы качественного анализа делятся на дробный и систематический. *Метод дробного анализа* - это определение ионов с помощью специфических реакций в любой последовательности. Применяется в агрохимических, заводских и пищевых лабораториях, когда состав исследуемого образца известен и требуется только проверить отсутствие примесей или в проведении предварительных испытаний.

Систематический анализ - это анализ в строго определенной последовательности, в которой каждый ион обнаруживается только после того, как будут обнаружены и удалены мешающие определению ионы.

В зависимости от взятого количества вещества для анализа, а также от техники выполнения операций методы подразделяются на:

- *макроанализ* - проводится в сравнительно больших количествах вещества (1- 10 г). Анализ как правило в водных растворах и выполняется в пробирках.

- *микроанализ* - исследует очень малые количества вещества (0,05 - 0,5 г). Выполняется либо на полоске бумаги, часовом стекле с каплей раствора (капельный анализ) или на предметном стекле в капле раствора получают кристаллы, по форме которых под микроскопом устанавливают вещество (микрокристаллоскопический).

Требования к методам анализа.

1. Правильность и хорошая воспроизводимость результатов.
2. Низкий предел обнаружения (малые концентрации веществ)
3. Высокая избирательность.
4. Быстрота определения.
5. Простота анализа и полнота информации.
6. Возможность автоматизации.
7. Локальность анализа, анализ на расстоянии, без разрушения вещества.
8. Экономичность определений.
9. Высокая инструментализация.

3. Основные понятия аналитической химии.

Аналитические реакции - это реакции, сопровождающиеся хорошо заметным внешним эффектом:

- 1) выпадением или растворением осадка;
- 2) изменением окраски раствора;
- 3) выделение газа.

Кроме того к аналитическим реакциям предъявляются еще два требования: необратимость и достаточная скорость реакции.

Вещества, под действием которых, происходят аналитические реакции называются *реагентами или реактивами*. Все химические реагенты делятся на группы:

- 1) по химическому составу (карбонаты, гидроксиды, сульфиды и т.д.)
- 2) по степени очистки основного компонента.

Марка	Название	Содержание основного компонента, %	Сфера применения
«ч»	Чистое	Не менее 98	Продукты промыш. произ.
«чда»	Чистое для анализа	99	Анализ техн. продуктов
«хч»	Химически чистое	99,8 – 99,9	В научных лаб., анализ пищевых продуктов
«оч»	Очень чистое	100	Спецназначение

Условия выполнения химического анализа:

1. Среда реакции
2. Температура
3. Концентрация определяемого иона.

Среда: Кислая, щелочная, нейтральная.

Температура. Большинство хим. реакций выполняются при комнатных условиях “на холоду”, или иногда требуется охладить под краном. Многие реакции идут при нагревании.

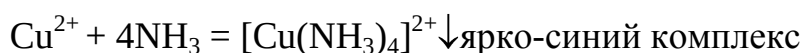
Концентрация - это количество вещества, содержащееся в определенном весовом или объемном количестве раствора. Реакция и реактив, способный вызвать в заметной степени свойственный ему внешний эффект даже при ничтожно малой концентрации определяемого вещества, называются *чувствительными*.

Чувствительность аналитических реакций характеризуется:

- 1) предельным разбавлением;
- 2) предельной концентрацией;
- 3) минимальным объемом предельно разбавленного раствора;
- 4) пределом обнаружения (открываемым минимумом);
- 5) показателем чувствительности.

Предельное разбавление V_{lim} – максимальный объем раствора, в котором может быть (больше чем в 50 опытах из 100 опытов) обнаружен один грамм данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Например, при реакции ионов меди с аммиаком в водном растворе



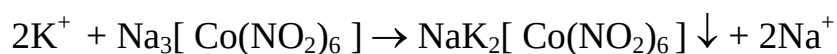
Предельное разбавление иона меди равно ($V_{lim} = 2,5 \cdot 10^5$ мл/г), т.е. ионы меди можно открыть с помощью этой реакции в растворе, содержащем 1 г меди в 250 000 мл воды. В растворе, в котором содержится менее 1 г меди (II) в 250 000 мл воды, обнаружить эти катионы вышеприведенной реакцией невозможно.

Предельная концентрация C_{lim} (C_{min}) – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Выражается в г/мл.

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением:

$$C_{lim} = 1 / V_{lim}$$

Например, ионы калия в водном растворе открывают с помощью гексанитрокобальтата (III) натрия



Предельная концентрация ионов K^+ при этой аналитической реакции равна $C_{lim} = 10^{-5}$ г/мл, т.е. ион калия нельзя открыть указанной реакцией, если его содержание составляет меньше 10^{-5} г в 1 мл анализируемого раствора.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора $V_{\min}$ – наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией. Выражается в мл.

Предел обнаружения (открываемый минимум) m – наименьшая масса определяемого вещества, однозначно открываемого данной ан. реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

$$m = C_{\lim} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = V_{\min} \cdot 10^6 / V_{\lim}$$

Показатель чувствительности аналитической реакции определяется

$$pC_{\lim} = -\lg C_{\lim} = -\lg(1/V_{\lim}) = \lg V_{\lim}$$

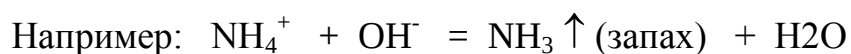
Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

Величина предела обнаружения зависит от:

1. Концентрации исследуемого раствора и реагента.
2. Продолжительности протекания ан. реакции.
3. Способа наблюдения внешнего эффекта (визуально или с помощью прибора)
4. Соблюдения условий выполнения ан. реакций (t , pH , количество реагента, его чистота)
5. Присутствия и удаления примесей, посторонних ионов
6. Индивидуальные особенности химика-аналитика (аккуратность, острота зрения, умение различать цвета).

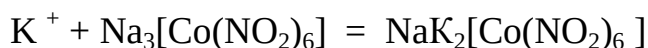
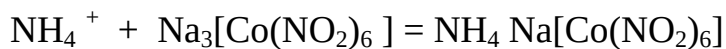
Типы аналитических реакций (реактивов):

Специфические – реакции, позволяющие определять данный ион или вещества в присутствии любых других ионов или веществ.



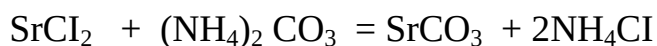
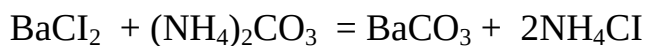
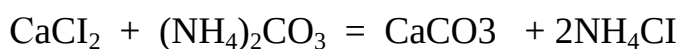
Селективные – реакции позволяют избирательно открывать сразу несколько ионов с одинаковым внешним эффектом. Чем меньше ионов открывает данный реактив, тем выше его избирательность.

Например:



Групповые – реакции (реагенты) позволяют обнаруживать целую группу ионов или каких-то соединений.

Например: катионы II группы - групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



Требования к групповым реагентам (реакциям):

1. Они должны осаждают целую группу ионов практически полностью; образовавшиеся осадки должны быть плохо растворимыми соединениями.
2. Избыток группового реагента не должен отрицательно сказываться на дальнейшем ходе анализа.
3. Выпавший осадок должен хорошо растворяться в растворителе (кислоте, щелочи).

4. Сульфидная классификация катионов.

Использование групповых реагентов позволяет создавать различные системы классификации катионов и анионов. Русский химик Н.А.Меншуткин в 1871 г создал *сульфидную классификацию катионов*, которая построена на свойствах и реакциях катионов и их соединений - по признаку растворимости. Все катионы разделены на 5 групп.

Сульфидная классификация катионов

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды не растворимы в воде (или разлагаются водой с образованием нерастворимых в ней гидроксидов)		
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты не растворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах (или разлагаются водой с образованием растворимых в кислотах гидроксидов)	Сульфиды не растворимы в разбавленных кислотах	
1 группа Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	2 группа Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	3 группа Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	4 группа 1 подгруппа: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} Хлориды не растворимы в воде 2 подгруппа: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} Хлориды растворимы в воде	5 группа Сульфиды растворимы в Na_2S As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}
Группового реагента нет	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Групповой реагент H_2S в присутствии HCl Реагент, осаждающий 1- подгруппу – HCl	Групповой реагент Na_2S

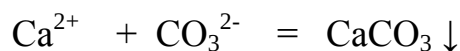
1 группа K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Катионы этой группы бесцветны. Большинство солей растворимо в воде. Хорошо растворимы фосфаты, хлориды, нитраты, сульфаты, карбонаты, гидроксиды. **Не имеют группового реагента.** Летучие соли

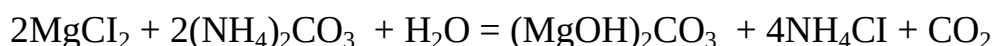
калия окрашивают пламя в фиолетовый цвет, натрий - в интенсивно-желтый, соли аммония пламя не окрашивают.

II группа Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} .

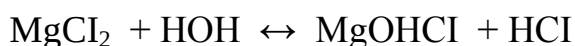
Большинство солей этих металлов бесцветны и мало растворимы в воде. Нерастворимы в воде: гидроксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты, оксалаты. Растворимы в воде: хлориды, бромиды, нитриты, нитраты, сульфаты, ацетаты, иодиды. Барий окрашивает пламя в желто-зеленый; кальций - кирпично-красный цвета. Летучие соли магния пламя не окрашивают. **Групповой реагент на 2 группу - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - карбонат аммония.**



При действии карбоната аммония на соли Mg выпадает белый осадок основной соли:



Образование $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ обусловлено гидролизом соли Mg:



Осадок растворим в разбавленных кислотах и солях аммония.

Условия осаждения групповым реагентом:

1. Осаждение следует вести в присутствии NH_4OH , т.к. карбонат аммония в водном растворе подвергается гидролизу.



Добавление NH_4OH подавляет гидролиз, равновесие смещается в сторону образования анионов CO_3^{2-} . Этим достигается полнота осаждения.

2. Осаждение ведут в присутствии NH_4Cl , чтобы катионы Mg оставить в растворе вместе с катионами 1 группы.

3. Осаждение ведут при нагревании до 70°C .



карбамат аммония

Нагревание смещает равновесие влево, в сторону образования $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Кроме того, нагревание способствует образованию более крупнокристаллических осадков BaCO_3 , CaCO_3 .

III группа. Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} .

Постоянную степень окисления имеют только катионы алюминия и цинка. Большинство из них имеют характерный цвет: Fe^{2+} - бледно-зеленый, Fe^{3+} - желтый, Mn^{2+} - бледно-розовый, Al^{3+} и Zn^{2+} - бесцветны. Железо окрашивает пламя в желто-бурый, марганец - в фиолетовый, цинк и алюминий пламя не окрашивают.

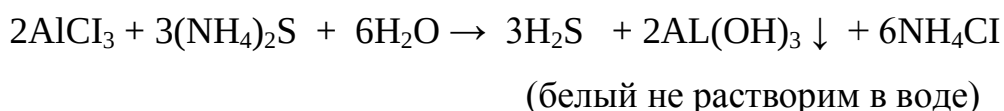
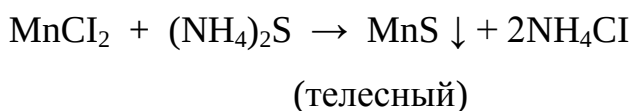
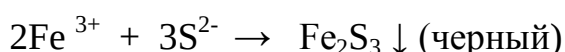
Их сульфаты, хлориды, нитриты, нитраты растворимы в воде. Мало растворимы в воде карбонаты, фосфаты и сульфиды.

Соли катионов 3 группы подвергаются гидролизу, проявляют окислительно-восстановительные свойства. Гидроксиды 3 группы не растворимы в воде. Гидроксиды Fe и Mn обладают слабо выраженными основными свойствами, а гидроксиды Al, Zn - амфотерными свойствами.

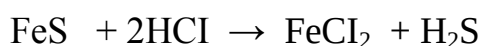
У железа и цинка выражена способность к комплексообразованию.

Групповой реагент на 3 группу - сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

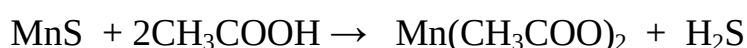
Сульфиды не растворимы в воде



Сульфиды хорошо растворяются в разбавленной соляной кислоте, например:

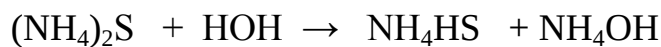


Сульфиды с небольшим значением ПР (MnS , FeS , Fe_2S_3) растворяются и в слабой уксусной кислоте, например:



Условия осаждения групповым реагентом:

1. Осаждение следует вести в присутствии NH_4OH для нейтрализации свободных кислот и для подавления гидролиза группового реагента:

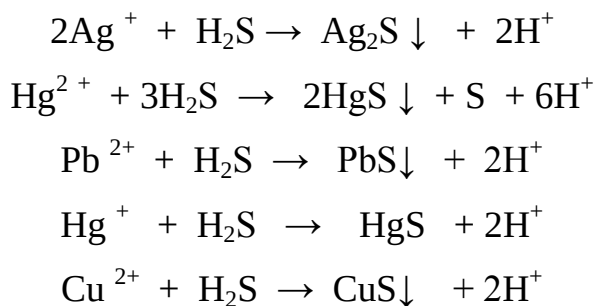


2. Осаждение следует вести в присутствии NH_4Cl для предотвращения образования коллоидных растворов.

3. При нагревании.

IV группа – Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^+ , Cu^{2+} .

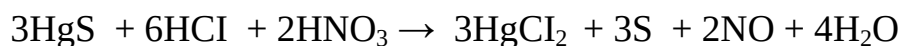
Постоянную степень окисления имеют только катион серебра. Все катионы этой группы бесцветны, кроме Cu^{2+} - голубой цвет. Медь окрашивает пламя в синий или зеленый цвет, свинец - в бледно-голубой, серебро и ртуть пламя не окрашивают. Растворимы в воде являются нитраты, почти все сульфаты, хлориды (кроме хлоридов 1 подгруппы и сульфата свинца). Нерастворимы фосфаты, карбонаты, сульфиды и некоторые иодиды. Соли катионов IV группы подвергаются гидролизу. **Групповой реагент - H_2S в присутствии HCl .** Сероводород осаждает катионы IV группы в виде труднорастворимых сульфидов черного цвета:



Сульфиды растворяются только в кислотах - окислителях, например в разбавленной HNO_3 :



HgS растворим только в “царской водке”:



IV группа делится на 2 подгруппы:

1 подгруппа – Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Хлориды труднорастворимы в воде. Реагент HCl .

2 подгруппа – Cu^{2+} , Hg^{+} . Хлориды растворимы в воде.

Условия осаждения групповым реагентом:

1. Осаждение вести в присутствии HCl ($\text{pH} = 0,5$)
2. Осаждение следует вести из горячего раствора, чтобы избежать образования коллоидных растворов.

V группа - As , Sb , Sn , Sn Групповой реагент Na_2S . Сульфиды растворимы в многосернистом аммонии - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

4. Классификация анионов.

Классификация анионов

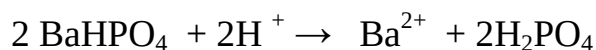
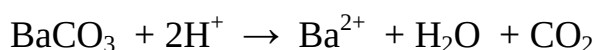
Группа	Анион	Групповой реагент	Свойства осадка
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде	Соли бария не растворимы в воде, растворяются в разбавленных кислотах
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра малорастворимы в воде и азотной кислоте
III	NO_3^- , NO_2^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в вод

5.

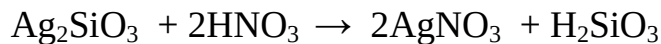
1 группа - SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} .

Групповой реагент - BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде.

Белые осадки BaSO_4 , BaCO_3 , BaHPO_4 , BaSiO_3 , BaSO_3 легко растворимы в разбавленных кислотах (исключение BaSO_4):



С раствором AgNO_3 образуют осадки Ag_2CO_3 (белый), Ag_3PO_4 (желтый), Ag_2SiO_3 (желтый). Соль Ag_2SO_4 растворима в воде. Серебряные соли анионов 1 группы растворяются в 2Н растворе азотной кислоты:



II группа - Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Групповой реагент – AgNO_3

Серебряные соли (AgCl , AgBr , AgI) мало растворимы как в воде, так и в разбавленной азотной кислоте:



Нерастворимость солей серебра анионов 2 группы в разб. азотной кислоте является характерным отличием от анионов 1 группы. С раствором BaCl_2 анионы 2 группы осадка не образуют.

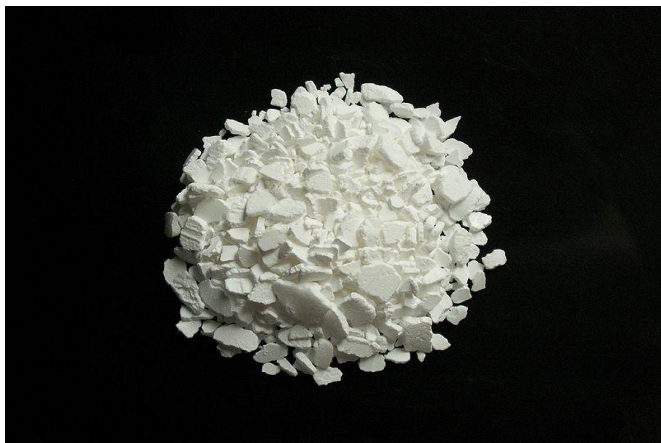
III группа - NO_2^- , NO_3^- . Группового реагента нет.

Характеризуется тем, что бариевые и серебряные соли растворимы в воде, поэтому BaCl_2 и AgNO_3 не осаждают анионов 3 группы. Следовательно, группового реагента нет.

Химические соединения

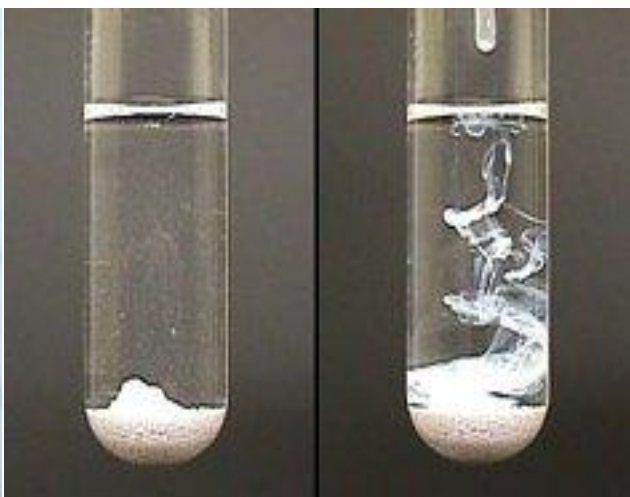


CuSO_4



CaCl_2

 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  $\text{Al}(\text{OH})_3$  KMnO_4  FeCl_3  FeSO_4  K_2CrO_4

 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  AgCl  BaCl_2  PbI_2  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  NH_4CNS

Количественный анализ

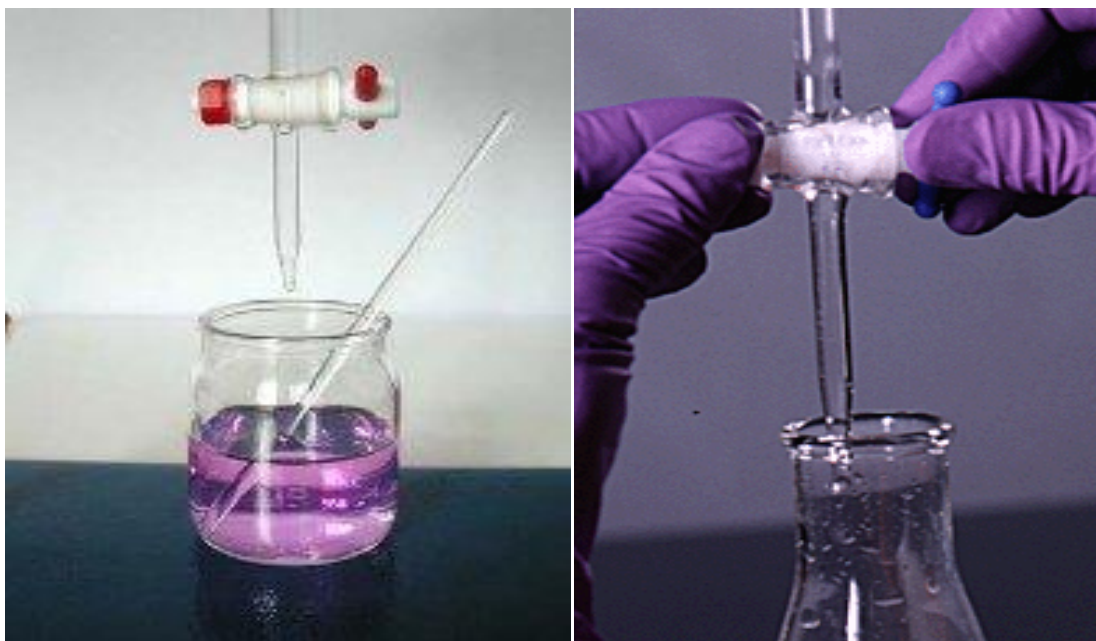
План

1. Сущность титриметрии. Методы титриметрии.
2. Исходные и рабочие титрованные растворы.
3. Способы титрования.
4. Индикаторы в титриметрии.
5. Вычисления в процессе титрования.
6. Сущность метода кислотно-основного титрования. Индикатора метода нейтрализации. Ионно-хромофорная теория.
7. Кривые титрования. Правило выбора индикатора.
8. Индикаторные ошибки.

1. Сущность титриметрии. Методы титриметрии.

Сущность титриметрического метода анализа заключается в точном измерении объемов растворов реагирующих веществ. Преимущества титриметрии:

- высокая скорость реакции;
- простота операций;
- достаточная высокая точность анализа.



Зная, объем и концентрацию одного раствора к нему прибавляют измеренный объем второго раствора, концентрация которого не известна. Этот процесс называется *титрованием*. Вычисляется концентрация второго раствора по формуле: $C_{f1} \cdot V_1 = C_{f2} \cdot V_2$, где

C_f - молярная концентрация эквивалента вещества;

$V_{1,2}$ - объемы растворов реагирующих веществ.

Раствор известной концентрации называется *титрованным* (от франц. слова - "titre" - титр).

Титр (Т) - выражается величиной граммов вещества, содержащегося в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m_B}{V}$$

$$T = \frac{C_f \cdot M_f}{1000}$$

Раствор неизвестной концентрации приливается к заданному объему раствора известной концентрации до момента окончания реакции в таком количестве, которое отвечает уравнению химической реакции. Этот установленный в процессе титрования момент называется *точкой эквивалентности*. Ее устанавливают визуально или с помощью приборов, по изменению какого-либо сигнала:

- окраски индикатора (химические метод анализа);
- потенциала электрода (физико-химический метод).

В титриметрии используются такие химические реакции, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- легко и четко должна устанавливаться т. экв.
- большая скорость реакции;
- константа равновесия прямой реакции должна быть больше константы обратной реакции, чтобы при избытке реактива, равновесие не смещалось в сторону продуктов реакции;
- титрование не должно сопровождаться побочными процессами.

В зависимости от типа хим. реакций методы титриметрии делятся:

1. Метод кислотно-основного титрования (или нейтрализации) основан на взаимодействии кислот с основаниями.

2. Методы оксидиметрии основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализируемыми веществами и титрованным раствором. Примеры: перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия.

3. Методы осаждения. Определяемый элемент, взаимодействуя с титрованным раствором, может осаждаться в виде малорастворимого соединения. К ним относятся: аргентометрия, роданометрия и т.д.

4. Комплексонометрия основана на образовании малоионизирующих комплексных ионов.

2. Исходные и рабочие титрованные растворы

В зависимости от способа приготовления титрованные растворы делятся на :

1. Стандартные или точные (первых стандартов);
2. Приблизительные или установленные (вторичных стандартов)

Стандартные или точные растворы - это растворы, приготовленные из навески исходного вещества, точно взятой на аналит. весах до 0,0001г.

Требования к стандартным растворам:

- быть химически чистыми;
- строго соответствовать своей химической формуле;
- вещества должны быть устойчивыми при хранении, в том числе и в растворе. К таким веществам относятся: NaCl , KCl , Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ее соли, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Точные титрованные растворы можно приготовить из *фиксаналов*. *Фиксанал* - это запаянная стеклянная ампула, содержащая строго определенное количества вещества твердого (х.ч.) или жидкого (точно отмеренного объема) необходимого для приготовления 1 л 0,1Н раствора.

Фиксаны хранятся долго, кроме раствора щелочей. Такие растворы не могут быть использованы в качестве титрованных.

Приблизительные (установленные, рабочие) титрованные растворы - это растворы, титр и нормальность которых устанавливают с помощью стандартных растворов методом титрования.

Исходные растворы _используются для установления титра рабочего раствора, а *рабочий* - для установления титра анализируемого раствора.

Растворы, титр которых определяется не по навеске, а путем титрования стандартным раствором, называется *рабочим раствором с установленным титром*. Например, чтобы оттитровать раствор щелочи соляной кислотой, сначала ее титруют для установления точной концентрации раствором тетрабората натрия (первичным стандартом). После этого, раствор соляной кислоты с точно известной концентрацией может быть использован в качестве титрованного рабочего раствора или вторичного стандарта или раствора с установленным титром.

3. Способы титрования

Прямое титрование - основано на титровании анализируемого раствора стандартным или исходным раствором до точки эквивалентности.

Обратное титрование или титрование по остатку - применяется в том случае, если определяемое вещество не реагирует или реагирует очень медленно со стандартным раствором. В этом случае к анализируемой пробе вещества добавляется избыток стандартного раствора и оттитровывают непрореагировавший остаток другим стандартным раствором (титруют обратно).

Титрование по замещению используется тогда, когда непосредственное определение вещества невозможно. Например, отсутствует титрант, нет индикатора или реакция протекает не в эквивалентных количествах. В этом случае, анализируемое вещество избытком реагирующего с ним вещества переводят в другое соединение, которое титруется стандартным раствором.

Титрование при выполнении химических анализов выполняется двумя способами:

1. *Способ отдельных навесок*, при котором взвешивают 2 - 3 близких по значению навески вещества, растворяют их в отдельных колбах произвольным количеством дистиллированной воды и титруют.

2. *Способ пипетирования* заключается в том, что навеску определяемого вещества переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде до метки, перемешивают. Затем отбирают из этого раствора пипеткой определенную часть раствора и титруют.

В любом случае титрования, последовательность действий следующая:

1. Приготовление исходного титрованного раствора - первичного стандарта;
2. Установление концентрации рабочего раствора - вторичного стандарта;
3. Измерение объемов реагирующих веществ, четкая фиксация точки эквивалентности;
4. Вычисление результатов анализа: титра, нормальности раствора и количества вещества.

Для вычисления в количественном анализе используется понятие *титр рабочего раствора по определяемому веществу* - это количество вещества, которое реагирует с 1 мл рабочего раствора.

$$T = \frac{C_f(\text{раб. р-ра}) \cdot M_f(\text{определяемого вещества})}{1000}$$

Соответственно и количества вещества можно рассчитать:

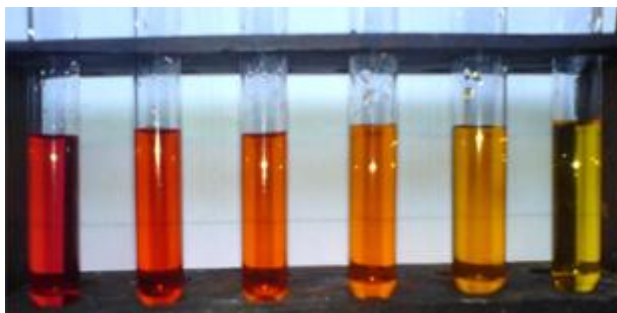
$$m = T \text{ раб раствора} / \text{по опред. веществу} \cdot V \text{ мл рабочего р-ра.}$$

Это понятие используется для ускорения расчетов при массовых анализах.

4. Индикаторы в титриметрии.

Определение точки эквивалентности при титровании производится с использованием индикаторов, которые позволяют определять ее визуально. В зависимости от свойств индикаторов и типа реакции, индикаторы делятся на 5 групп:

1. *Кислотно-основные*, изменяют свою окраску с изменением pH раствора. К ним относятся: лакмус, метилоранж, фенолфталеин. Например, лакмус - фиолетовый (pH=7), при pH>7 - синий, pH < 7 - красный.



Метилоранж

2. *Редокс-индикаторы (O-B Ind)* -изменяют свою окраску с изменением величины редокс-потенциала в растворе. Крахмал, дифениламин, метиленовая синь, азокрасители.



Крахмал

3. *Комплексометрические* - образуют с определяемыми ионами или веществами ярко-окрашенные комплексные соединения. Хромоген, эриохром черный Т, мурексид.



Эриохром черный Т

3. *Адсорбционные* - индикаторы, которые адсорбируются поверхностью осадка и придает ему определенную окраску: флуоресцеин, эозин.



Флуоресцеин

5. *Хемилюминесцентные*, способные светиться в растворах. Они обладают очень высокой чувствительностью, равной 10^{-10} - 10^{-11} г. Силоксан, люминол и др.



Люминол

5. Вычисления в процессе титрования

1. Расчет навески:

$$m \text{ навески} = C_f \cdot M_f \cdot V$$

2. Расчет титра:

$$T = m \text{ (навески)} / V \text{ (мерной колбы)}$$

3. Расчет нормальности по результатам титрования:

$$C_{f1} \cdot V1 = C_{f2} \cdot V2$$

4. Расчет T по результатам анализа

$$T = \frac{m_B}{V}$$

$$T = \frac{C_f \cdot M_f}{1000}$$

5. Расчет количества вещества по результатам анализа

$$m = T \cdot V$$

6. Сущность метода кислотно-основного титрования.

В основе метода нейтрализации используется реакция ионов водорода с ионами гидроксильной группы $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ или точнее $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. Метод применяется для количественного определения концентрации кислот, оснований и солей, гидролизующихся в растворе с образованием ионов H^+ или OH^- .

В качестве рабочих растворов чаще используются растворы HCl и H_2SO_4 , щелочи калия и натрия.

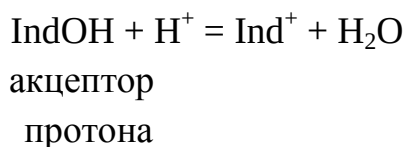
7. Индикаторы метода нейтрализации.

Момент окончания реакции нейтрализации не имеет каких-либо видимых внешних эффектов, поэтому для определения точки эквивалентности при титровании необходимо пользоваться индикаторами.

Поведение индикаторов объясняет *ионная теория В. Оствальда (1894 г)*

Согласно этой теории, индикаторы являются слабыми органическими кислотами (или слабыми основаниями), у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску.

Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют основными индикаторами. Они диссоциируют по схеме:

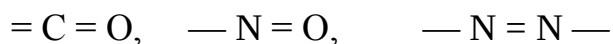


Индикаторы, проявляющие свойства отдавать свои протоны, называют кислотными индикаторами (HInd). Молекула индикатора играет роль донора протона. Если обозначить молекулу фенолфталеина через HInd, то он будет диссоциировать по схеме:



Если к раствору с фенолфталеином добавить щелочь, то введение OH^- ионы станут связывать катионы H^+ с образованием молекулы H_2O . Равновесие диссоциации Ind сместится вправо и накопление Ind^- вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет. Наоборот, если к раствору фенолфталеина прилить кислоту, то повышение концентрации H^+ будет подавлять диссоциацию индикатора. Равновесие сместится влево и раствор обесцветится.

Согласно современной *ионно-хромофорной теории* молекулы кислотно-основных индикаторов создают хромофоры (носители цветности), т.е. особые группы атомов с сопряженными двойными связями, напр.:



При изменении среды раствора или при диссоциации хромофоры могут перегруппироваться. Перемена окраски у индикаторов является результатом изменений в их внутреннем строении. У одноцветных индикаторов окраска изменяется в связи появлением или исчезновением хромофоров. У двуцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие. Типичным *одноцветным* индикатором является фенолфталеин. При $\text{pH} < 8$ его молекулы не содержат хиноидной группировки и поэтому бесцветны. При

действии щелочи на фенолфталеин (рН 8-10) получается соль, анион которой включает хиноидную группировку и окрашен в малиновый цвет:

К двуцветным индикаторам относится лакмус, метилоранж. На окраску индикатора влияет присутствие в соединениях других группировок - ауксохромов. К ним относятся —ОН, —NH₂, —O—CH₃, C₂H₅—. В отличие от хромоформ, ауксохромы сами не сообщают окраску индикатору, но они обладают свойством усиливать действие хромофоров.

Каждый индикатор изменяет окраску только в определенном, характерном для него интервале значений рН. Этот интервал значений рН, в пределах которого индикатор меняет свою окраску, называется *интервалом или областью перехода окраски индикатора*. Величина рН, до которой титруют раствор с данным индикатором называется *показателями титрования (pT)*. Он вычисляется по формуле:

$$pT = -\lg \cdot K_{\text{ионизации}}$$

Название индикатора	рН области перехода	pT
фенолфталеин	8,0 - 10,0	9,0
метилоранж	3,1 - 4,4	4,0
метилкрасный	4,4 - 6,2	5,5
лакмус	5,0 - 8,0	7,0

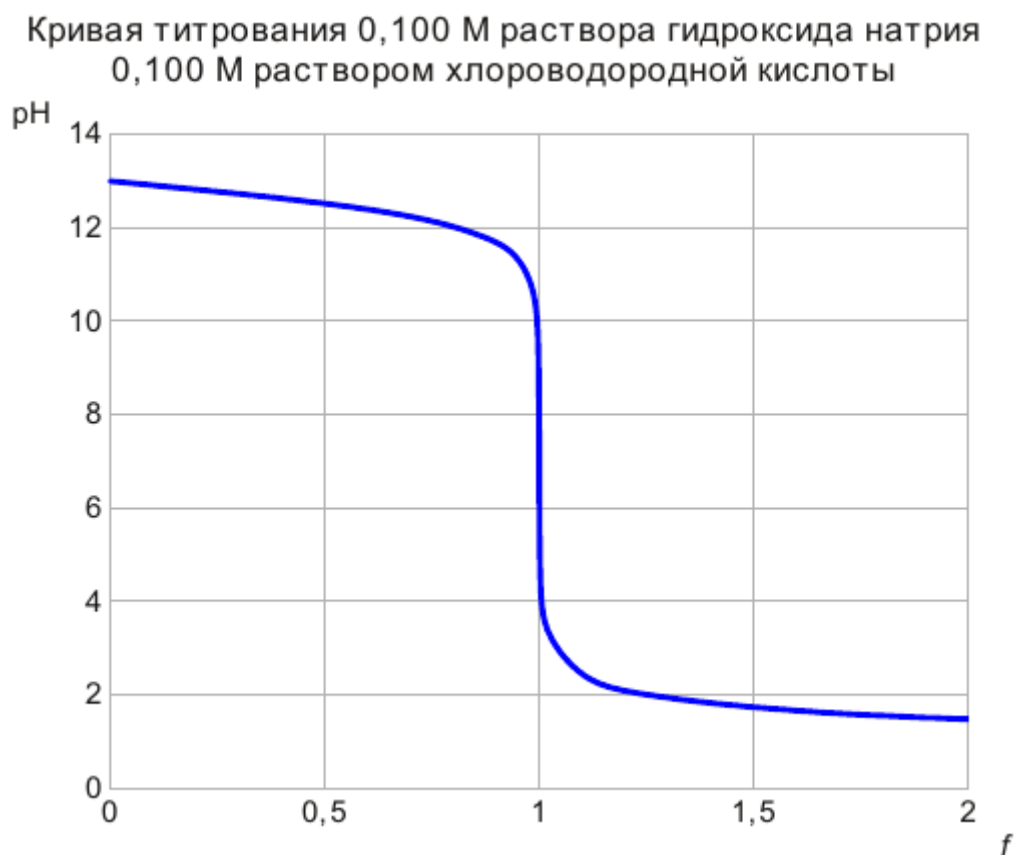


8. Кривые титрования. Правила выбора индикатора.

Для правильного выбора индикатора в каждом случае титрования используют: метод кривых титрования, метод вычисления индикаторных ошибок.

Метод кривых титрования основан на том, что в системе координат на оси абсцисс откладывают кол-во мл раствора, который приливается, а на оси ординат - pH, изменяющийся в процессе титрования.

Титрование сильной кислоты сильной щелочью. Титрование 0,1н HCl и 0,1N NaOH.

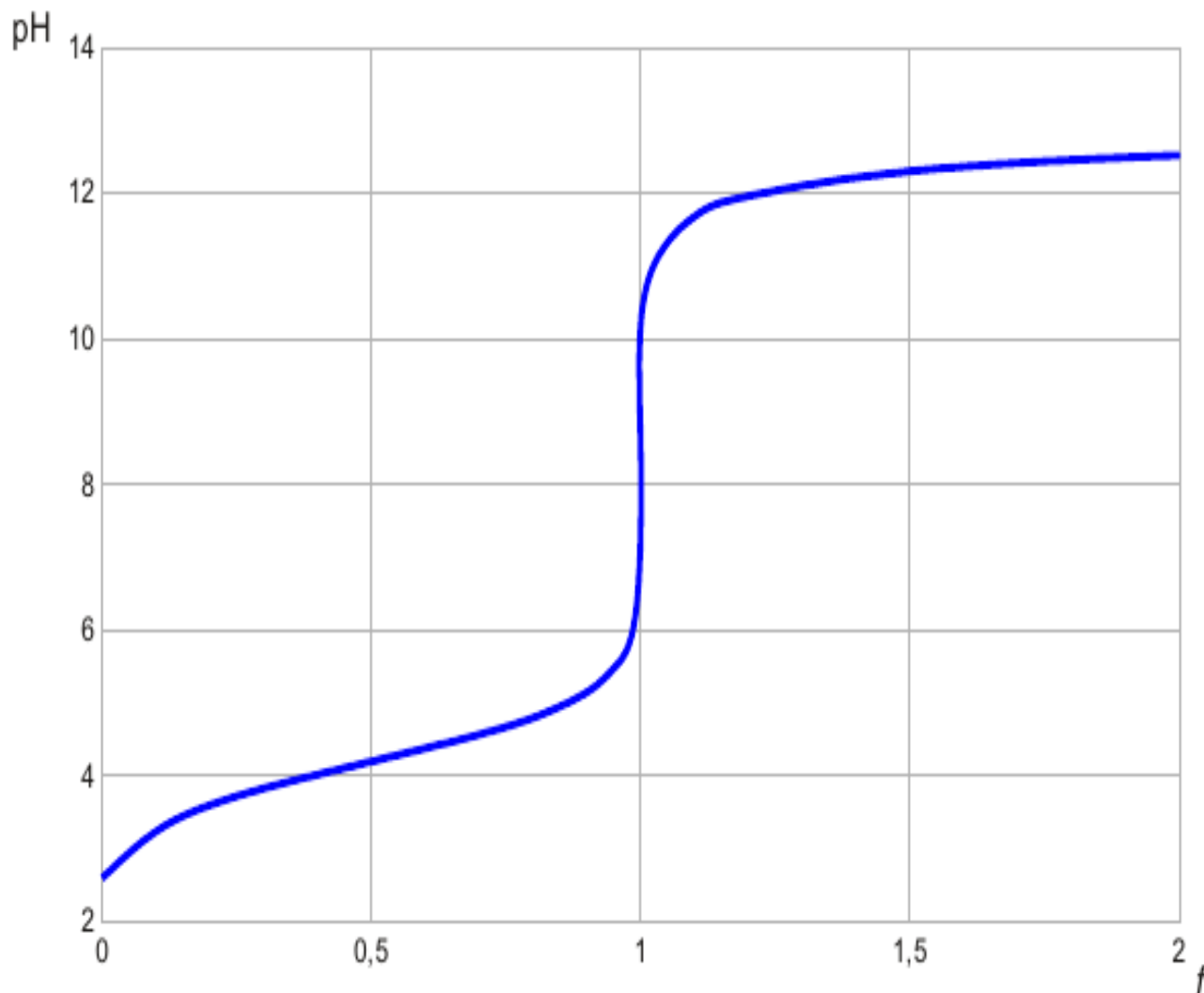


Точка эквивалентности совпадает с линией нейтральности. Скачок pH на кривой имеет большой интервал от pH 4 до 10.

Следовательно, в данном случае титрования можно использовать те индикаторы, pT которых находится в пределах скачка pH на кривой титрования: лакмус (pT=7), фенолфталеин (pT=9), метилоранж (pT=4), метилкрасный (pT=5,5).

Титрование слабой кислоты сильной щелочью. Титрование 0,1н CH_3COOH и 0,1н NaOH .

Кривая титрования 0,100 М бензойной кислоты 0,100 М раствором гидроксида натрия

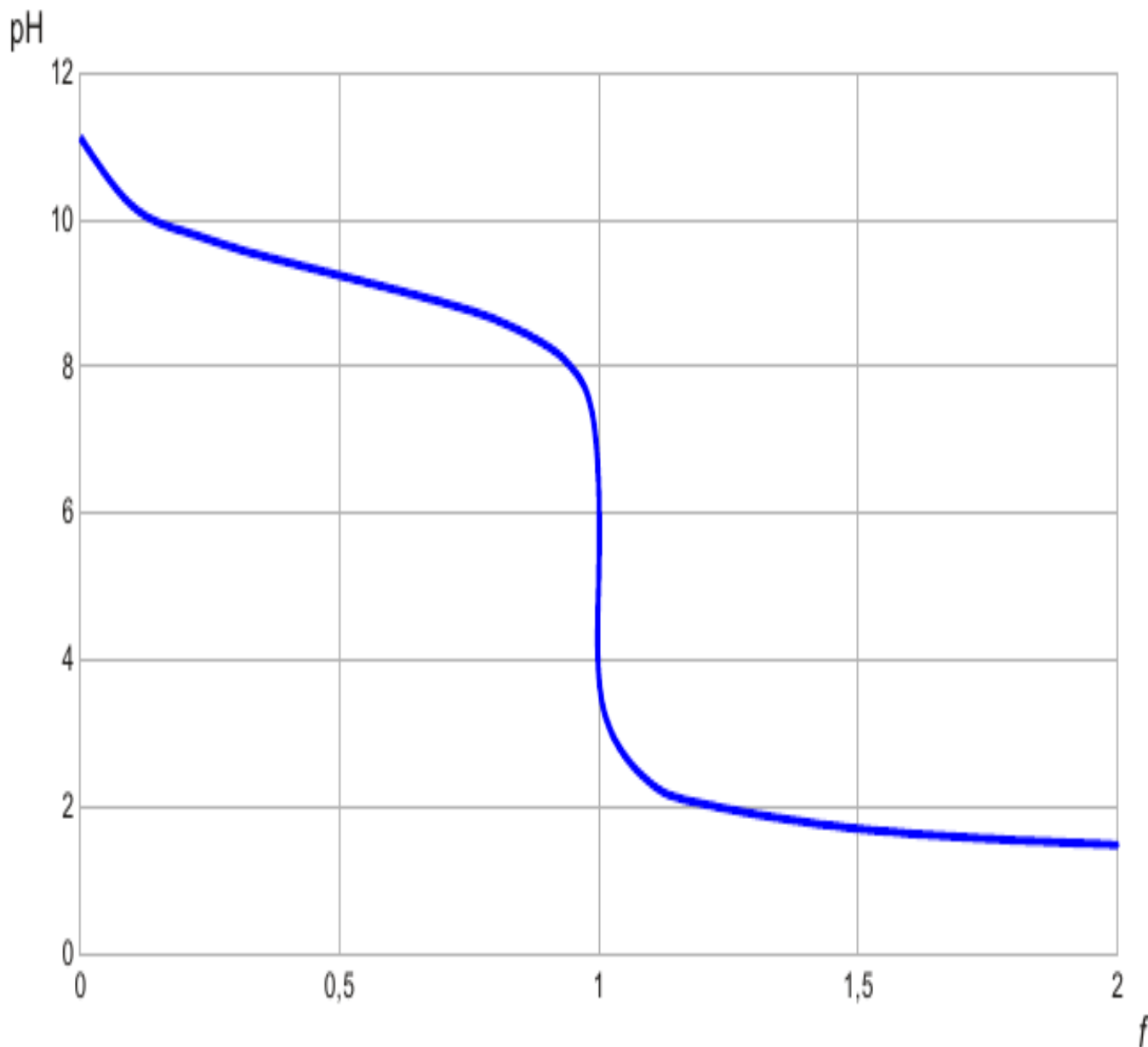


Процесс осложняется тем, что образующаяся в результате титрования соль, подвергается гидролизу и это влияет на определение pH в точках эквивалентности. В начале титрования $\text{pH}=3$. Заканчивается титрование при $\text{pH}=10$. Точка эквивалентности находится в щелочной области кривой, $\text{pH}=8,93$ и не совпадает с линией нейтральности из-за гидролиза соли.

В данном случае можно применять только такие индикаторы, pT которых лежит в пределах скачка титрования от 6 до 12. Фенолфталеин $\text{pT}=9$. У метилоранжа pT находится вне зоны скачка и применять его нельзя.

Титрование слабой щелочи сильной кислотой. Титрование 0,1н HCl и 0,1н NH_4OH

Кривая титрования 0,100 М раствора аммиака 0,100 М раствором хлороводородной кислоты

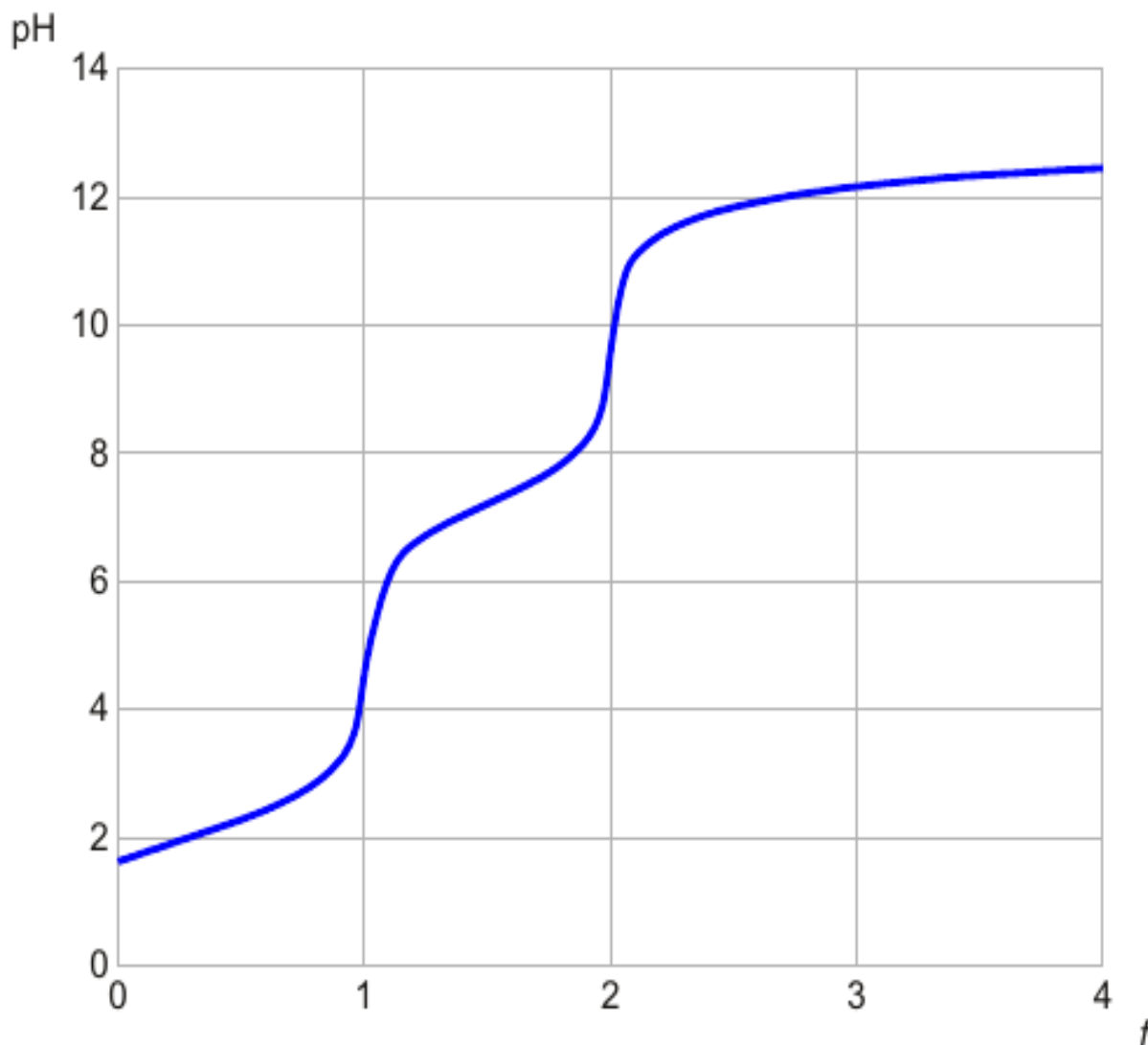


Начало титрования $\text{pH}=4$. Конец титрования $\text{pH}=6,2$. Точка эквивалентности при $\text{pH}<7$. Индикатор – метиловый красный и метилоранж.

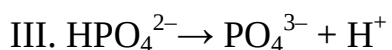
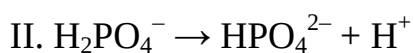
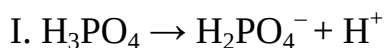
Нейтрализация слабой кислоты слабой щелочью не возможно, т.к. нельзя ожидать резкого изменения окраски индикаторов.

Титрование многоосновных кислот (многоосновных оснований)

Кривая титрования 0,100 М ортофосфорной кислоты
0,100 М раствором гидроксида натрия



Например H_3PO_4 , NaOH .



Выбор индикатора. Перед началом титрования необходимо рассчитать рН, при которой будет закончено титрование. Зная рН в точке эквивалентности и рН области перехода окраски индикатора, выбирают индикатор согласно правилу: в

методе нейтрализации вести титрование необходимо в присутствии такого индикатора, область перехода окраски которого лежит в пределах скачка рН на кривой титрования.

Опытным путем найдено, что на 10-15 мл исследуемого раствора добавляется 1 капля индикатора, а на 20-25 мл - 2 кп. Чем больше приливается капель индикатора, тем труднее заметить изменение его окраски, т.к. оно происходит гораздо медленнее.

Индикаторные ошибки

Индикаторная ошибка титрования - это погрешность, которая обусловлена несовпадением показателя титрования (рТ) данного индикатора с величиной рН в точки эквивалентности. Индикаторная ошибка получается в результате недотитрования или перетитрования исследуемого раствора. Различают несколько типов индикаторных ошибок:

Водородная ошибка, обусловленная присутствием в растворе после титрования избытка ионов водорода.

$$H^+ \text{ ошибка} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{C_f \cdot V_1}$$

V_2 - общий объем в конце титрования;

V_1 - объем кислоты. мл.

N - нормальность.

Индикатор надо подобрать так, чтобы:

рТ по возможности был ближе к величине рН в точке эквивалентности;

Ошибка не должна быть больше, чем $\pm 0,02\%$ («-» показывает, что раствор недотитрован).

Гидроксильная ошибка избытком ионов OH^- .

$$OH^- \text{ ошибка} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot 2V_2 \cdot 100}{C_f \cdot V_1}$$

Кислотная ошибка может быть от наличия в растворе после титрования нейтральных молекул слабой кислоты.

$$\text{HAg ошибка} = \frac{10^{-\text{PT}}}{10^{-\text{PK}}} = 10^{\text{PK}-\text{PT}}$$

Основная или щелочная ошибка обусловлена присутствием в растворе нейтральных молекул слабого основания.

$$\text{MeOH ошибка} = \frac{10^{-(14-\text{PT})}}{10^{-\text{PK}}} = 10^{\text{PK}+\text{PT}-14}$$

Список рекомендуемой литературы и интернет-источников

Основная литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия [Текст]: учебник; рек. Министерством образ. и науки РФ / Н. В. Коровин. – 13-е изд., перераб. и доп. – М.: Академия, 2011. – 488, [5] с. – (Высш. проф. образование. Бакалавриат)
2. Вольхин В.В. Общая химия. Избранные главы: учеб. пособ. /В.В.Вольхин.- 2-е изд., перераб. и доп.- СПб.: Лань, 2008.- 384 с.
3. Цитович, И.К. Курс аналитической химии [Текст]: учеб. / И.К. Цитович. – 10-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2009. – 494, [2] с. – (Учебники для вузов. Специальная литература)

Дополнительная литература

1. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования [Текст]: учеб. пособие; доп. М-вом образ. Республики Беларусь / И.М. Жарский [и др.] . – Минск: Высшая школа, 2012. – 302, [2] с. + цв. вкл.
2. Глинка, Н. Л. Общая химия [Текст] : учеб. пособие / Н. Л. Глинка. – М.: Кнорус, 2012. – 746, [6] с.
3. Методические рекомендации к изучению дисциплины Б2.Б.3 «Химия» [Электронный ресурс]: для студ. бакалавриата факультетов

электроэнергетического, механизации сельского хоз-ва, строительства и природообустройства / сост. Т.А. Тарасова; ДальГАУ. ТФ. – 816Кб. – Благовещенск: ДальГАУ, 2013. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM)

4. Демиденко, Ж.А. Индивидуальные задания по курсу «Химия» [Текст]: учебно-метод. пособие к вып. самост. раб. для студ. – бакалавров фак. строительства и природообустройства, механизации сельского хозяйства и энергетического / Ж.А. Демиденко; ДальГАУ. ТФ. – Благовещенск: ДальГАУ, 2013. – 65, [1] с.

5. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии [Текст]: учебное пособие; рек. ДВ РУМЦ / А. П. Пакушина [и др.]; ДальГАУ. – 3-е изд., пер. и доп. – Благовещенск : ДальГАУ, 2012. – 170, [1] с.

6. Тарасова, Т. А. Справочное пособие по химии [Текст] / Т. А. Тарасова; ДальГАУ. ТФ. – Благовещенск : ДальГАУ, 2012. – 120, [1] с.

7. Учебное пособие для решения задач по общей и неорганической химии [Текст] : учеб. пособие; рек. (ДВ РУМЦ) / сост.; Г. К. Колотова [и др.]; ДальГАУ. ТИ. – Благовещенск: ДальГАУ, 2011. – 235, [3] с.

8. Неорганическая химия [Текст]: учеб. пособие; рек. Сиб. РУМЦ / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – 2-е изд., стер. – СПб: Лань, 2009. – 527, [1] с.

9. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты: Справ. изд.: В 2-х кн. Кн.1-2 / В.В. Батраков и др. – М.: Металлургия, 1990
Кн 1.:Газы и фреоны. -1990. -344 с.

Кн.2.: Неорганические кислоты. – 1990. – 320 с.

10. Кайдриков, Р.А.Коррозия и защита металлов / Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев, В.Э. Ткачева, С.С. Виноградова – СПб: Лань, 2007. – 200 с.
www.e.lanbook.com

11. Бусыгина, Т.Е. Химическая термодинамика. Тесты / Т.Е. Бусыгина, Л.В. Антонова, Е.В. Гусева, А.И. Хамитова – СПб: Лань, 2010. – 104 с.
www.e.lanbook.com

12. Артеменко, А.И. Органическая химия для нехимических направлений подготовки – СПб: Лань, 2013. – 608 с. www.e.lanbook.com

13. Гельфман, М.И. Неорганическая химия / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов – СПб: Лань, 2009. – 528 с. www.e.lanbook.com

Программное обеспечение и Интернет-ресурсы, базы данных,
информационно-справочные и поисковые системы

1. Дробышева Т.И. Общая химия [Электронный ресурс]: Т.И. Дробышева – М.: ООО «ИД Равновесие», 2008. CD ROM
2. . Дробышева Т.И. Общая химия [Электронный ресурс]: Т.И. Дробышева – М.: ООО Издательство «Феникс», 2007. CD ROM
3. Химия (электронный ресурс) 1С Репетитор CD
4. Вода. Прикоснись к великой тайне (видеозапись) DVD,Video/ М.: ООО «Русское счастье Энтертеймент» 2006.
5. Школьный химический эксперимент. Неорганическая химия. Металлы главных подгрупп. Часть 1(электронный ресурс) М.: ООО «Телекомпания СГУ ТВ» 2006. CD ROM
6. Школьный химический эксперимент. Неорганическая химия. Общие свойства металлов. (видеозапись) М.: ООО «Телекомпания СГУ ТВ» 2006.
7. <http://www.chem.msu.su/rus/elibrari/regions.html//isu>
8. Chemnet
9. <http://www.Prospektnauki.ru/ebooks>
10. <http://www.polpred.com>
- 11.ALHimnet
- 12.Электронная библиотека учебных материалов по химии
<http://www.chem.msu.su/rus/tlibrary/>
- 13.Научная библиотека «Наука и техника» <http://www.n-t.org>
14. Российская научная сеть <http://www.nature.ru>
- 15.Российская государственная библиотека <http://www.rse.ru>
- 16.Библиотека электронных текстов: справочные материалы по науке и технике <http://www.laboratory.ru>