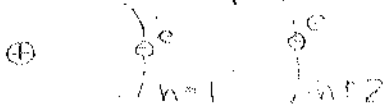


препод. доцент кафедр. х. Гуров Александр Алексеевич

Лекция 1 Структура атома

модель строения атома по Бору  
1913 Нильс Бор планетарная модель



I постулат:

В атоме ~~есть~~ имеются условия круго-  
вые орбиты по которым  $e$  движется  
без изменения энергии. - стационарные  
орбиты.

$$r = n^2 \cdot a_0 \quad a_0 = 0.529 \text{ \AA} \cdot (10^{-10} \text{ м})$$

$1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}$

$r_1 = a_0$   $r_2 = 4a_0$   $r_3 = 9a_0$  боровские орбиты

II постулат

каждой стационарной орбите соответствует  
строго определенная значение энергии

$$E = - \frac{k}{E^2} \quad k = 1.31 \cdot 10^3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

энергия электрона в атоме квантуется -  
строго определенным значением.

а)  $e$  находящийся на орбите  $n=1$ , имеет  
наименьшую энергию, находится в

т.н. основном состоянии

б)  $e$  на орбитах с  $n=2,3,4,5,6, \dots$   $t=0$ ,  
находиться в т.н. возбужденном состоянии

в) при  $e$  с орбитой с большим  $n \rightarrow$  на орбиту  
с меньшим  $n$  происходит изм. энергии

линия, испускаемого света определяется  
уравнением Ридберга

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} = \frac{k}{hc} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$R$  - постоянная Ридберга

спектр поглощения и испускания [орбитально]

Если  $\bar{E}$  с удален орбиты  $\rightarrow$  на орб.  $n=1$ ,  
получается линия поглощения -

Если  $\bar{E} - \nu - 1 = 2 - \nu -$  серия Лаймана  
 $n = 3 - \nu -$  Бальмера  
 $n = 3 - \nu -$  Пашена

Г) Энер.  $\bar{E}$  бесконечно удаленного от ядра  
равно 0 (нуль)  $\Rightarrow$  энергия электр. имеет  
отрицательное значение.

Нота: модель структуры молекулы  
для водородоподобных атомов.

Квантово-механическая модель строения  
атома

Предположения к созданию структуры:

- 1) уравнение Волка де-Бройля
- 2) принцип (соотношение) неопределенности  
Гейзенберга

Все микрообъекты обладают двойственной природой

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{уравнение де-Бройля}$$

частица

$mv$  - механ. |  $h$  - связывает корпускул.  
 $\lambda$  - волнов. | и волновой дуализм

Если  $v = c$ , то  $\lambda = 0$ , если  $v \rightarrow 0$ ,  $\lambda = \infty$   
прим:  $m = 12$   $v = 1 \text{ см/с} \rightarrow \lambda = 6.6 \cdot 10^{-27} \text{ см}$   
совр. прибор  $\approx \lambda = 10^{-8} \text{ см}$

### Принцип неопределенности Гейзенберга

- 1) Микрогазета так же как и волна,  
не имеет одновременно точных  
значений координат и импульса
- 2) Невозможно одновременно точно  
определить положение газетной и ее  
импульса, если точнее определится коор-та  
газетной, тем более неопределенности  
станутся ее импульса, и наоборот.

$$\Delta P_x \cdot \Delta X \geq \frac{h}{2\pi} \quad \Delta P_y \cdot \Delta Y \geq \frac{h}{2\pi} \quad \Delta P_z \cdot \Delta Z \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\begin{aligned} m \Delta v_x \cdot \Delta X &\geq \hbar & \Delta v_x \cdot \Delta X &\geq \hbar \\ m \Delta v_y \cdot \Delta Y &\geq \hbar & \Delta v_y \cdot \Delta Y &\geq \hbar \\ m \Delta v_z \cdot \Delta Z &\geq \hbar & \Delta v_z \cdot \Delta Z &\geq \hbar \end{aligned}$$

$\Delta P_x \Delta P_y \Delta P_z$  неопределенность  
(ошибка в определении!)

импульса микрообъекта по координатам  $x, y, z$ ;  $\Delta v_x, \Delta v_y, \Delta v_z$   
неопределенности скорости микрообъекта по  $x, y, z$ .

Для описания движения микрочастиц используется вероятностный подход, т.е. определяется не точное положение, а вероятность нахождения в той или иной области окружающего пространства. Отражение как волн дуализма.

Выводы:

- ① Движение  $e$  в атоме - движение без траектории
- ②  $e$  в атоме не может упасть на ядро. [если упадет, то  $E \uparrow$ ]

Вейлевое уравнение Шредингера

Состояние микрочастиц описывается квантовой механикой, в ее основе лежит это уравнение.

1925-1926 г. вариант квантовой механики Шредингер предложил составлять микрочастицы описывать с помощью уравнения (уравнение Шредингера)

$$\left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U \cdot \psi = E \cdot \psi$$

пот. эн.
полн. эн.

$\times \frac{h^2}{8\pi^2 m}$ 
- для стационар. орбит

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

Волновое уравнение (волнов. фун.  $\Psi$ )

Дифференциальное уравнение 2 порядка  
в частях производных

$x, y, z$  - координаты  $\hbar$  - постоянная Планка  
 $m$  - масса частицы

$\Psi(x, y, z)$  - функция  $x, y, z$  - волновая функция  
она имеет определен. физическ. смысл:  
 $\Psi(x, y, z)$

$|\Psi|^2 dV$  - есть вероятность нахождения  
частицы в элементе объема  $dV$   
электронная плотность

Волновая функция может принимать  
разн. значения в частности быть величи-  
миной и отрицательной  $|\Psi|^2$  - должно  
быть действительным и положительным

$|\Psi|^2$  - плотность, вероятность; если речь об  $e^-$ ,  
то электронной плотности

В соответствии с  $\Psi$ , смотрите  
волновая функция, она должна  
быть конечной, непрерывной, однознач-  
ной, а также обращаться в 0, в  
тех местах пространства где  
частица не может находиться.

квантовая механика - специальная система  
единиц

### Система Хартри

за единицу длины принят радиус 1 Боров-  
ской орбиты

за единицу энергии - величина потенциальной  
энергии электрона на этой орбите

единица заряда и массы - заряд и масса  $e^-$

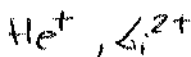
Уравнение Шредингера можно упростить путем использования операторов - символов математических операций, которые должны быть выполнены над функцией, чтобы получить новую функцию.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

ХИМ. ЛЕК.  
4.08.05 3

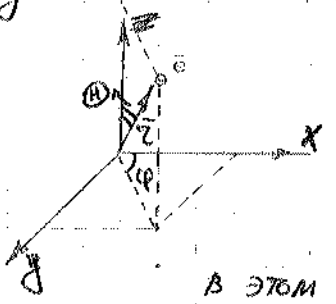
оператор Гамильтона.

Простыми операторами являются:  $\sin$ ;  $\cos$ ;  $\frac{d}{dx}$ . Строгое аналитическое решение уравнения Шредингера возможно только для атома  $H_2$  и  $H_2$  положительных атомов, да и то только с применением ЭВМ.



При решении уравнения Шредингера пользуются полярной системой координат (в отличие от прямоугольной - декартовой). Это необходимо для того, чтобы разделить переменные и решить уравнение.

Положение частицы в пространстве в полярной системе координат задается радиус-вектором от  $\vec{z}$  до  $\vec{r}$ , углами широты  $\Theta$  и  $\Phi$  углами долготы  $\Phi$ .



$$\begin{aligned} z &= r \cdot \cos \Theta \\ y &= r \cdot \sin \Theta \cdot \sin \Phi \\ x &= r \cdot \sin \Theta \cdot \cos \Phi \end{aligned}$$

$$\Psi(x, y, z) \rightarrow \Psi(r, \Theta, \Phi)$$

В этом случае волновые функции  $\Psi$  можно представить в виде 3 функций, каждая из которых содержит 1 переменную.

$$\Psi(r, \Theta, \Phi) = R(r) \cdot \Theta(\Theta) \cdot \Phi(\Phi)$$

$R(r)$  - радиальная часть волновой функции  
 $\Theta(\Theta)$ ,  $\Phi(\Phi)$  - угловая часть волновой функции

подставляя в уравнение Шредингера получают 3 независ. дифференц. уравн., каждое из которых содер. только переменную

Наличие  $3^x$  степеней движения приводит к тому, что при решении  $3^x$  дифф. уравнений находят 3 целочисленных параметра, называемых квантовыми числами.

$n$  - главное квантовое число

$L$  - орбитальное квант. число (поворотное, азимутальное)

$m_L$  - магнитное квантовое число.

Таким образом появление квантовых чисел вытекает из решения уравнения Шредингера. Они входят в волновую как радиальная, так и угловая составляющей волновой функции.

$$\begin{cases} R(r) = f_1(n, L) \\ \Theta(\theta) = f_2(L, m_L) \\ \Phi(\varphi) = f_3(m_L) \end{cases}$$

В квантовой механике вместо термина "движение" используется понятие "состояние", а термина "орбита" - "электр. орбиталь"

Электронное облако, плотность которого в различных точках пространства определяется  $|\psi|^2 \cdot dV$

Поскольку вероятность нахождения  $e^-$  существует даже на относительно больших расстояниях от ядра, то электронное облако не имеет четких, определенных границ, поэтому обычно под электр. облаком данного  $e^-$  понимают область около ядерного пространства, ограниченного условной поверхностью, которая охватывает 90% электр. облака. Это облако пространства называется - атомной орбиталью (А.О.)

А.О. обозначается с помощью  $3^x$  квантовых чисел; главного - в виде цифры и орбитального в виде буквы.

$n: 3s$  - состояние электрона в атоме, описывается с помощью  $3^x$  квантовых чисел

$l$  - характеризует запас энергии электрона  
размер электронного облака  
 $n$  изменяется от 1 до  $\infty$

каждое квантовое число отличается на единицу

$l$  - орбитальное квантовое число;  
 орбитальный момент количества движения  
 механический момент кол-ва движения эл.

ХИМ. ЛЕК.  
 4.09.03 4

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$$

$l$  определяет форму АО,  
 $l \in [0, n-1]$  0; 1; 2; 3; 4; 5...  $n-1$   
 0 1 2 3 4 5  
s p d f

Магнитное квантовое число ( $m_l$ )

ХИМ. ЛЕК.  
 4.09.03 (1)

характ. простр. азобр. (располож) орбиталей  
 проек.

Опр-т маг. проекц. и орбит. кол-ва движ.  
 на произв-о втор-ю ось z

$$M_z = \frac{h}{2\pi} m_l, \quad m_l = -l; 0; +l$$

кол-во

Совокупность составляющих электрона, имеющих  
 главное квантовое число, назыв-я  
 электронным слоем (электронной оболочкой,  
 или ядр)

$n$	1	2	3	4
	K	L	M	N
$l$	0	0, 1		

Совокуп-ть сост-й элек-в, имеющих  
 одинак-е значение  $n$  и  $l$   
 назыв-я подуровнем или атомной  
 орбиталью

Полное сумм-е электр. мом-та описывается  
 с помощью 4х квантовых чисел

Магнитное спиновое квантовое число  $m_s$

$\vec{S}$  - спин - собствен. момент мех. движ.  
 (связ. с вращ-м вокруг своей оси)

$$S = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)}, \quad s\text{-спиновое число} = \frac{1}{2}$$

$$S_Z = \frac{h}{2\pi} \cdot M_S, \quad M_S = \pm \frac{1}{2}$$

Смысл такое же фундаментальное понятие как масса.

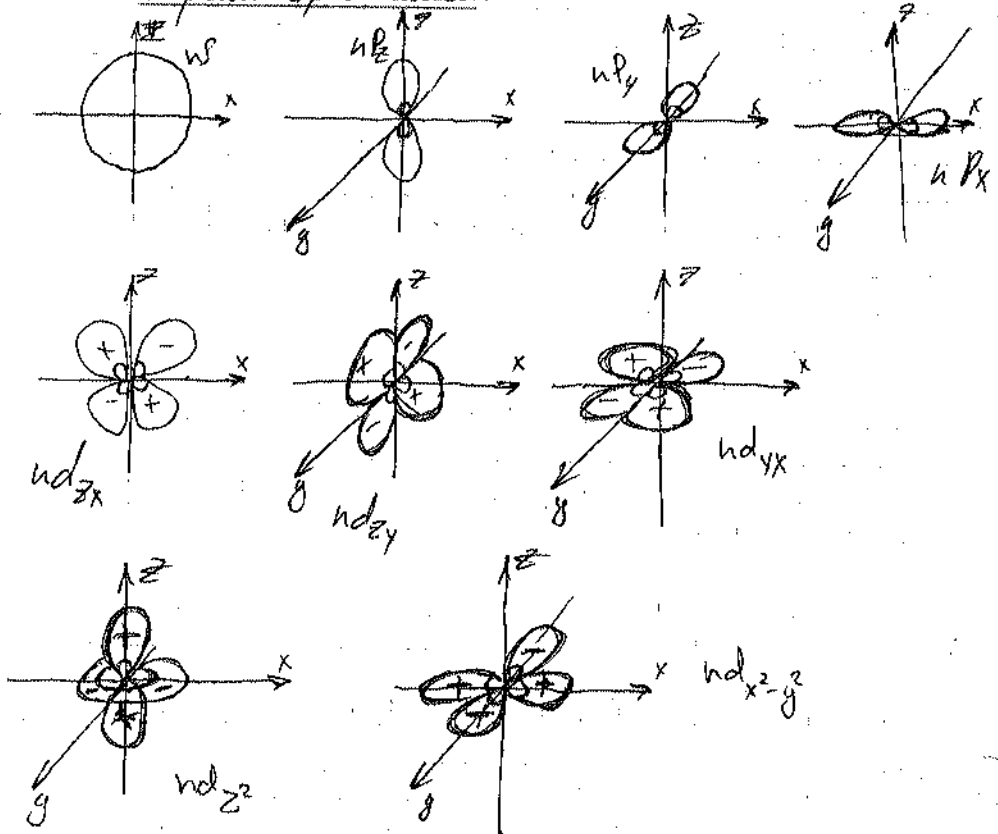
Если  $l=1$ , одно квант. "0" - 3 орбитали

$$1S \neq 2S = 2P \neq 3S = 3P = 3d \neq 4S = 4P = 4d = 4f$$

$E \rightarrow$  возрастает (для водорода и водородоподобных атомов)

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{возраст. орбит.}}$ 
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{возраст. орбит.}}$ 
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{возраст. орбит.}}$

Свойства многоэлектронных атомов  
Формы орбиталей.



Знак + и - озн-т зго, волновая функция в ор-х ноская и-т знак



Угловая можда (угл) и можда простран-ва  
в которой вова. функция обраш-а. в 0

Вероятность обнаруж-е  $\tau$  в этих мождах  
равна 0. Теловин  $\tau$  убивт. обору-а  $\square, 0, \tau$ ,  
так идогваемое квантового эгейки.

Знаме располож. атомн-х орбит-и космогав  
опре-тб

ХИМ.108  
19.09.03(2)

Запомне-емногоэле-х атомов осуществля-я  
но 2и причинами:

- кр-и мшм. тсерми
- кр-и исклгоения (завет Гаули)
- правило Хунда (Hund) [принцип  
максим-и  
муплотности]

Принцип наим-и эсерми.

Запомнеме электро-и многоэле-и атомов  
прис-т максим ор-и, чтобы еи эсермо  
была минимальной,  
реализуется с помощью правила (правил)  
Клетковского [(n+l)-правило]

Запомнеме электро-и обслоек элементов  
происходит в порядке возрастания  
суммы  $2l$  квантов-х эгейки  $n+l$ .  
(1<sup>е</sup> правило)

Если для  $2l$  атомных орбитали это  
сумма одинакова, то в первую  
очередь закончатся с меньшим значением  $n$

$2+1 = 3+0$   
 $1s \ll 2s \ll 2p \ll 3s \ll 3p \ll 4s \ll 3d \ll 4p \ll 5s \ll 4d \ll 5p \ll 6s \ll$   
 $\ll 4f \ll 5d$

$E \rightarrow$  возрастает  
Существует 2 способа составления  
схем распределения электронов в атоме.

а) в виде формул электронных конфигураций

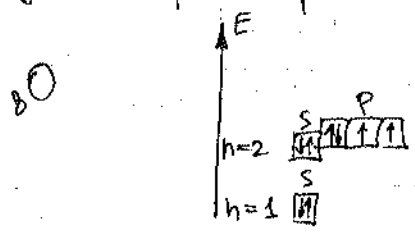
(Электронная формула, конфигурация)

$19K$   
 $\leftarrow 18e \text{ и } 19p$

$19K - 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^1$  - форм. электр. конфигурац.

$19K [Ar] 4S^1$   
 АРГОН

В виде квантовых ячеек (электронно-графический) (для удобства орбит и стрелок для пары электронов)



Принцип исключенного состояния  
 В атомной или молекулярной системе, не можем быть 2х  $e$  у которых  $m_l$  и  $m_s$  одинаковы все 4е квантовых числа.

1S

n	l	$M_l$	$M_s$
1	0	0	$+\frac{1}{2}$
1	0	0	$-\frac{1}{2}$

Вывод:

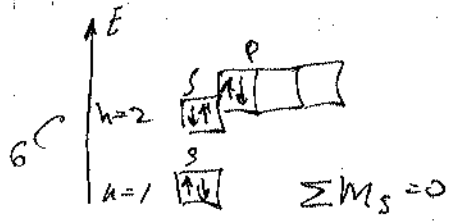
На одной атомной орбитали, максимумом может находиться 2  $e$

1s - электроны с антипараллельными спинами.

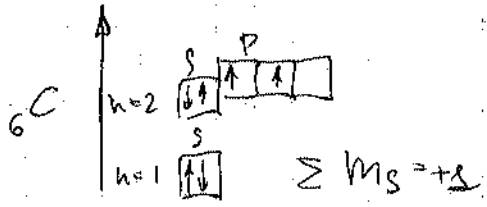
- Следствие:
- Максимально возможное число  $e$  на одной атом. орбит. - 2
  - Максимально возможное число  $e$  на подуровне определяется по  $2(2l+1)$
  - Максимально возможное число  $e$  на уровне определяется по формуле  $2n^2$  (n - номер энергетического уровня)

n	1	2	3	4
N	2	8	18	
	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	3d <sup>10</sup>

6C 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>



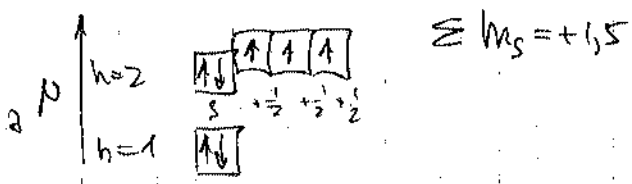
мультиплетность  
доUBLE.



Правило Хунда:

В данном подуровне (электрон-е ёмкость электр-ор) стремятся занять энергетиче-ский уровень, чтобы суммарная спин была максимальной

7N 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>



В ближайшем будущем энергия больше, поэтому наклонены до замкнутого более устойчивого

Периодический закон и Периодическая система элементов Менделеева.

1869 - открыл периодический закон

"Свойства простейших тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодическом отношении от величины атомных весов элементов"

Дмитрий Иванович Менделеев.

$Zr - K$  послед. элемент имеет  
аргон ками несколько больших масс.  
 $Co - Ni$   
кобальт никель  
 $Te - I$   
теллур  
 $Th - Pa$   
Торий

Изотопы - атомы одного и того же элемента,  
отличающиеся разным числом нейтронов в ядре.  
Масса атома сосредоточена в ядре.

Собр-я формулировка: упрощенно это можно  
высказать:

" Свойства элементов находятся в  
периодической зависимости от заряда  
ядра, т.е. от порядкового номера,  
который определяется числом  
протонов в ядре."

Свойствам элементов которого периодически  
зависят от номера.

- а) Радиусы атомов ионов
- б) Энергетические характеристики атомов
- в) Жесткость, химич. и физ. свойства.
- г) Твердость и прочность  
и т.д.

Энергетические характеристики атомов:  
к ним относятся:

- 1) Энергия ионизации (потенциал ионизации)  
( $E_n$ )
- 2) Сродство к электрону  $E_e$
- 3) Электроотрицательность  $\chi \approx \chi^{\text{Ф}}$

Электрон высшего энергетического Хим. деп  
11.09.03 (9)  
уровня называется валентным  
электроном.

Энергия ionизации измеряется в  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

- это энергия ~~входящая~~  
~~необходимая~~ для полного  
удаления электрона от нейтрального  
газообразного атома в его основном  
состоянии, без сообщения  $E$   
какой кинетической энергии

она является мерой восстановит-й  
способности атома,  
Тем больше энерг. иониз., тем  
меньше восстанов. способность.

Размещают  $10, 2^{10}, 3^{10}$  а т.д. энергию  
ionизации, в соответствии с  
номером отрицательного электрона,  $10$   
 $1^{\text{й}}$  электрон всегда протекает.

Потенциал ionизации - предел ионизации.

То периоду слева направо энергия  
ionизации возрастает, т.к. радиус  
атомной уменьшается.

То группа сверху вниз энергия ionизации  
уменьшается, т.к. радиус возрастает.

Сродство элект-а — это энергия выделяемая  
или поглощаемая при присоединении  
электрона к нейтр. атому с образованием  
отрицательно заряженного иона.

Сродство к электрону положит-о, если  
при присоединении к электрону  
атому энергия выделяется ( $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ )

То проводимость уменьшается с ростом  $k_e$ ,  
также все как  $E_i$

Электроотрицательность - условная величина  
характеризует способность атома в химич.н  
соединении притягивать к себе электроны

а) Шкала электроотрицат-и по ~~Малликену~~  
Малликену  
 $\chi = \frac{1}{2} (E_n + E_o)$

б) Шкала электроотрицат-и по Лайнусу Полингу  
он предложил: самому электр. отриц. у  
атома фтору присваивать  
электроотрицат-ть 4, остальные  
имеют электроотрицат-ть меньше чем фтор.

Элементу нельзя присваивать постоянн. экстр-ть  
т.к. она зависит от него, в составе  
каждо конкретно атома неход а тем.

### Лекция 13 Химическая связь

18.09.03 (4)  
Хим. лек.

Условие образования химической связи  
поиск полн. энерг. сист.  
по сравнению с энерг. изолир-х атомов.

$$A + B = A - B$$
$$E_{A-B} < E_A + E_B$$

В обр-и химич. связи главенств-но  
роль играют электростатические силы,  
видов химической связи очень много,  
и в пред-х ерней мол-е разл. св.

Они взаимовлияют видо  
образуют  $sp^2$   $sp^3$ ?

⇒ В систем виде том или иной  
вид  $\chi$ .  $\sigma$   $\pi$   $\delta$   $\delta^+$   $\delta^-$

Хим. св. можно охар-ть как взаим-е атомов, обусл-е их перекр. эл-н обл-е, и сопровож-е полным уделением э. сист.

хим. св.  
18.08.03(2)

Три вида хим. связи

а) ковалентная

(полярная или неполярная)

б) ионная

(пределной случай ковал. поляр. св.)

в) металлическая связь

(наблюд-я у металлов)

Еще  $\chi_A \approx \chi_B$  ( $\chi_A - \chi_B \leq 0,4$ )

A : B

ковалентная неполярная связь

$\chi_A > \chi_B$   $0,4 < \chi_A - \chi_B < 1,9$

A : B

ковал. полярная

$\chi_A \gg \chi_B$

$\chi_A - \chi_B > 1,9$

ионная связь с A : B

B

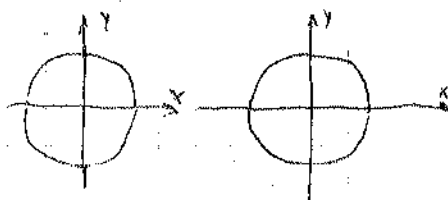
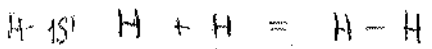
(частично ковал. харак.)

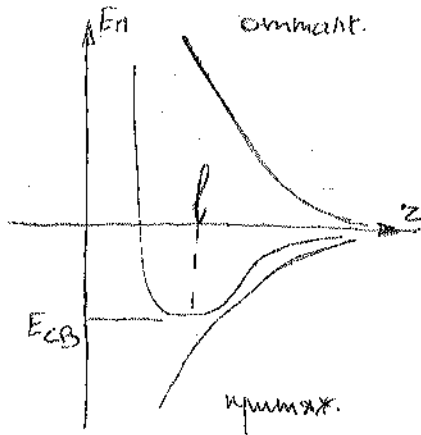
Основные параметры химической связи

1) Длина связи, об-т  $\sigma$  нм,  $\sigma$

межядерное расстояние химически связанных атомов.

Кривая потенциальной энергии для молекул



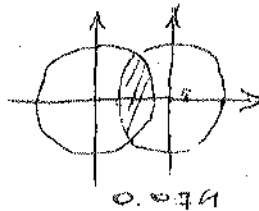


$$l_H = 0,074 \text{ нм}$$



$$z = 0,053 \text{ нм}$$

различия



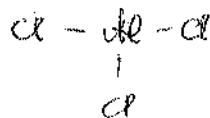
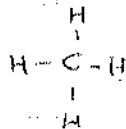
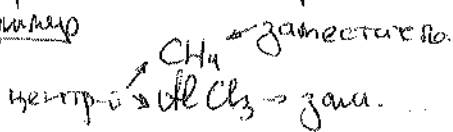
С точки зр-я кв-й механики  
сб-е связи - результат  
перекр-я атомных орбит-й  
взаимог-х атомов

② Энергия связи - кДж/моль

- это эн-я которая выделяется при  
образов-и связей

Для мол-л состоящих из 3<sup>х</sup> и более атом-в  
принято говорить о средней эн-и связи.

Пример

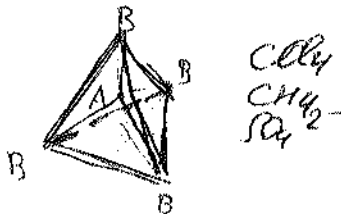
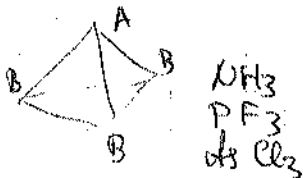
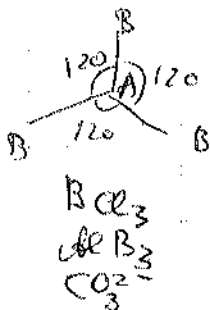
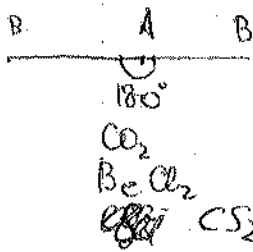


Отрыв каждого поеле-о атома H  
проше,  
 $\alpha$   $\alpha$  иона - разог-сред-затр-а.

Чем больше эн-я сб-и, тем прочнее связь,  
тем устойчивее молек-а.

③ Валент-е угол-угол между связями.





Льюисовы структуры.

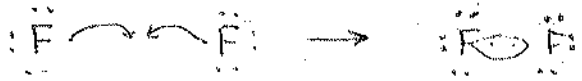
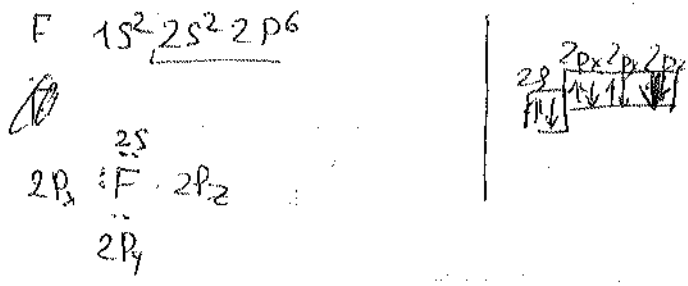
Правило октета (принцип Льюиса)

1. Каждый вал-й  $\bar{e}$  идет только вокруг сим.
2. С вал-й из  $u^+$  стороны сим. можно ассоциировать одну из  $u^+$  орбит  $s, p_x, p_y, p_z$
3. В прост-м муз-е связь возник-т между содей парой ат-в при-м которой из связ-х атомов, носит по орбиты  $\bar{e}$
4. Число обобществляемых элек-х пар средн-й правилом октета.

Примеч:

В образ-и химич-й связи впервую очередь при-т наименее внешнего эи-уровня ( $s$  и  $p$  электр).

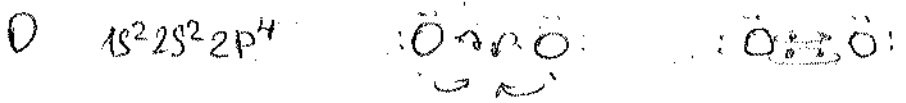
У переходных металлов (d-металлов)  
 в образ-а химич-а реак-а при т-е  
 у-е не только  $S(\sigma)$  внешнего, но и  
 d-элемент-а внешнего.



Обобщенная связев-я электр. пар  
 (ост-е. между-е, не элект пар)

Правило октета (критерий)

Обобщение-а ат. такое число е пар  
 способ приобр-и заверш-ю  
 эл. обол инерт-а газа.



Порядок  $\sigma$  кратн-й связи-  
 число обобществ-х кр-х пар

Линия линия ур. энерг.  
 для более сложн-х систем, ~~и~~  
 более гет.  $H_2$ , поучить кавулу.

Поэтому на практ. придет место

а) метод валент. связей (ВС)

б) метод менделеевских орбиталей (МО)

Метод валентных связей  
(сложн. электр-х хар)

Пример-а:

1) Элементы в ковалентной связи образуют 2<sup>я</sup> з с атомов парал. спин  
применяя 2<sup>я</sup> ат-ца  
При этом происходит обмен е,  
т.е. образуются 2<sup>я</sup> ат-ца  
Таким образом хим. св-ва  
лок-а менее 2<sup>я</sup> ат-ца.

В результате обмена происходит перекрест  
эл-х орбиталей так что между  
атомами возникает зона со значит. элект-тв  
при этом проис. обмен. энерг.  
уменьш

Связь расплывчата в том направлении  
в котором возникло перекрест  
эл-х орбиталей наиб-я  
2<sup>я</sup> ат-ца более прочно  
образуются, электр. обл.  
более прочно перекр.  
электр. обл. друг

с) В орбит. химии связь  
в первую очередь углов-т  
электронно заря орбит (с/м е)

Метод ВС

разноз  $Z$  мех-а образ-я квант. связи:

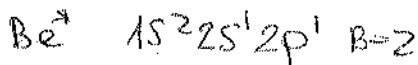
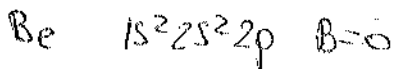
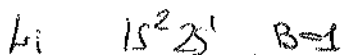
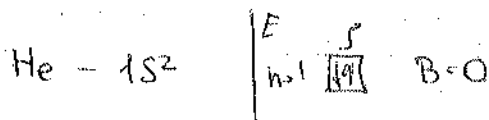
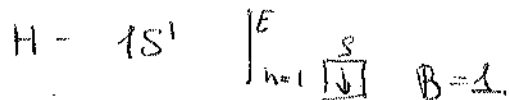
- 1) Обменной (спариваемости)
- 2) Радиуса секторности
- 3) Радиальной.

А Обменной мех-м образ-я квант. связи

(спариваемости)  
каждой из связываемых атомов  
для одинак-я волн-т по 19 е  
при этом образ-я ж-а пара  
принцип-я 2-и атомов.

Атомы орбит прекрывают только в  
том случае если они образ-т  
одинак. свойств. симм.  
относ. центр. осей.  
и симм-и гравит. энерг.

Способность атомов образовывать  
квант. связь зависит от  
помощью понятия валентности.



Процесс перех-а @ при воз-и атом-а  
на другие более энерг. орбит.

назовем процесс равновесия ХИМИК  
18.09.03(5)

B -  $1s^2 2s^2 2p^1$  B=1

B\*  $1s^2 2s^1 2p^2$  B=3

C  $2s^2 2p^2$  B=2

C\*  $2s^1 2p^3$  B=4

O  $2s^2 2p^4$  B=2

F  $2s^2 2p^5$  B=1

S  $3s^2 3p^4 3d$

Cl  $3s^2 3p^5 3d$

↑  
n=3



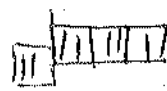
B=2

B\* = 4, 6

B=1

B\* = 3, 5, 7

↑

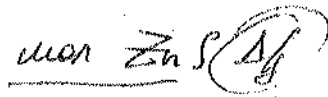
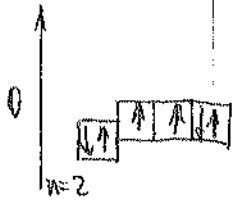
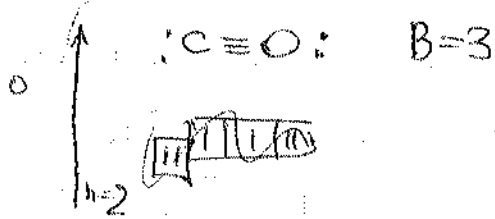
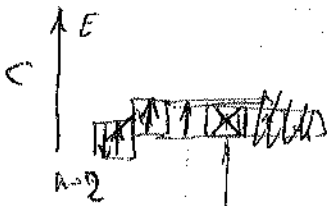
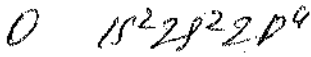
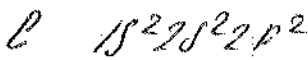


Для боровских а д мет-в у  
нет-х в не возм. есем.

Ця. внем. эл. ур. 2e,  
внешн-го равна 3

конец этого у а - метам  
от ор-и аэрозий мурт  
применяет а внутрен. д орбитал.  
в них может  
наблюд-а ван. 3, 4, 5, 6, 8.

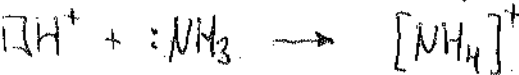
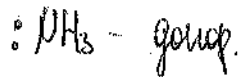
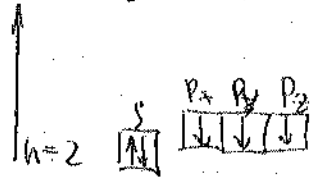
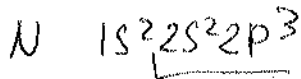
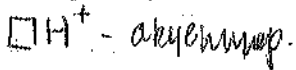
20 (B=2)



Полюсно акцентированный механизм связи

атом или ион имеют вакант. орбитали  
назв. а акцентором.

атом атомом поставляет  $\sigma$   
назв. а донором.



акц  
дон.

процесс

Тоже надо, как связь  
все образуется  
или становятся  
параметрически

(все ич связи становятся  
идентичной,  
атом др 4 связи, но 4)  
связей в валент-о (но 4)

Молекула NH<sub>3</sub> - симметрично  
имеет sp<sup>3</sup> гибридные



(3 по бокам, 1 попер. акцент)  
тетраэдрическое строение  
др имеет sp<sup>3</sup> гибриды

То есть валент. В такая же  
как в молек. CH<sub>4</sub>  
Тетраэдрич-е стр.-е (ум. е-волт)

Таким образ-м атомт способ-т  
различ. др. образ-т ковал. связь  
как по механ-г снар, так и попер  
или

Валентность определяются в  
общем смысле гиселлер  
орбит-и иониз-х при  
образовании химич-ских  
связей  
как в воде, так и в газе

Тотальну Na<sup>+</sup>, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>4</sub>

Валентность критерия атома

В атомх  $ВН_3$  и  $NH_4^+$  все  
четыре связи  
равноценны и направлены.

М.е. ~~различия~~ заряды электронов  
по всему комплексу.

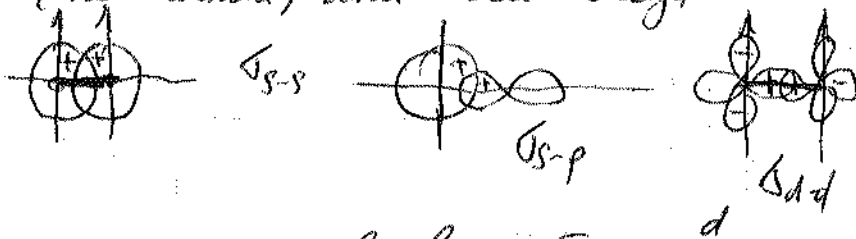
Комбинация-я связь приво-т к  
образ-ю нового класса  
сферичной  $sp^3$   
гибридных орбиталей!

Х.А. (1)  
25.08.03

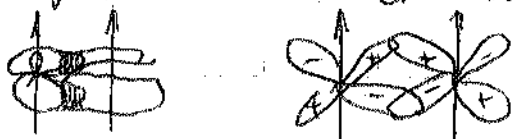
Характерные особенности  
ковалентной связи

1. Направленность - сред-я  
ориентация связи в пространстве  
от напр-я перек-я ат. орб. раздв-т  
связь, или, делю

б - обр-я при перек а.о. по линии осей  
атомов  
(по линии, или оси связи)



д - а.о. перекр. в двух обл-х  
прост-х по обе  
сторонах от линии связи





$\delta$  - воз-к при перекр  $\delta$ -орбит  
 в 4х обл-х простран-а

Х.Л. 21.09.03



Возвод-  $\delta$  - ам-е орбит. уг-т в  
 образ-а поляр  $\delta$ ,  
 $\phi$  - ам-е  $\delta$  и  $\delta$ ,  
 $\delta$  - ам-е  $\delta$  и  $\pi$   $\delta$

эпоха  
 эпохи или  
 не известна или  
 ам. Мр. эпоха

$\delta$  и  $\delta$  - образ-а когда углы амплитуд  
 (раз) связаны  $\delta$ -связью.

$$0 \frac{\delta}{\pi} \pi \frac{\delta}{\pi} 0$$

чем больше  
 кратность связи  
 тем больше период св,  
 тем меньше период  
 связи или период  
 модуля.

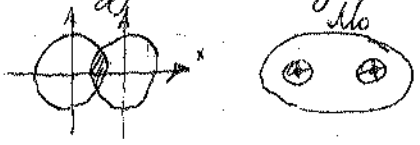
2. Насыщаемость ков.-связи -

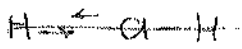
это св-о состоит в том,  
 образ. связей  $\delta$  и  $\delta$  дана электр.  
 парой ионов-т их участие в  
 других жонит. бонит.  
 Квант. то есть способность  
 атомов образовыв. огранич-е связи

Благодаря этому ковалентн. соед.  
 имеют строго опре-д состав

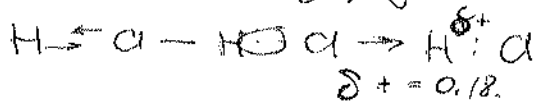
3. поля редуцир. ков. пары связей.

В ионном виде  
 ковал. ионизир. св. образ-а  
 между гомоядерными связями

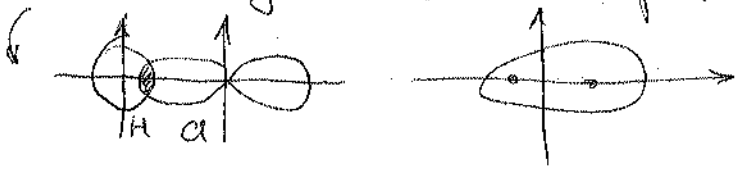




Эффект. заряд  $\delta^+$  от ковал. связи заряд.  $\delta^+$  заряд электр.  $= 0.18$



В этом случае гов-т об сдв-и ковал. связи.



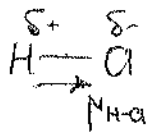
$HCl$  - с 18% ионности.

Основ. харак. ковал. связи является электрич. дипольн. момент

- это вектор  $\vec{\mu} = (-\vec{r}) \cdot q \cdot e = |K \cdot \mu|$

$D(\text{дебай}) = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

↑ абс. эффект. заряд  
↓ длина диполя.

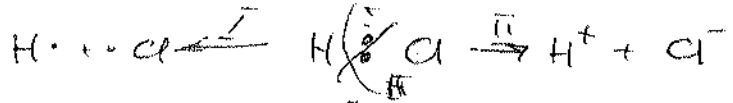


Центры тяжести и электр. зарядов не совпадают с центрами ядер. Взаим. атт., поэтому длина диполя равна сдв-и связи, всегда меньше длины связи.

Полярность связи - способ-то связи становится ковал., или еще более

поляр. по р. дейст. — и  
внеш. электр. поле

— Благодаря этому, может происходить  
в вида р. р. связи по р. дейст. в  
внешнего магн. поля.

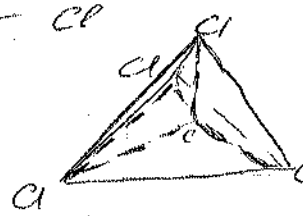
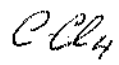


- I ковалентный (диссоциация)
- II ионный (ионизация)

Не следует путать:

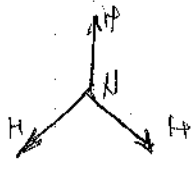
полярность связи и полярность молекулы  
Связь может быть полярна, а молекула  
нет всё определяется симметрией

Пример:

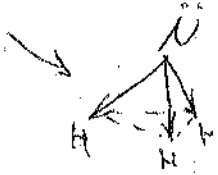


$$\mu_{C-Cl} = \mu_{CCl_4} = 0$$

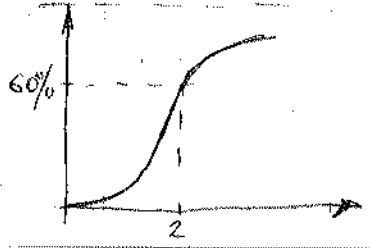
(молек. не поляр, а связь поляр)



$$\mu_{NH_3} \neq 0$$



Ионная связь



$\delta^+$   $\delta^-$   
NaCl  $\delta^+ = 0.8$   
 $\delta^- = -0.8$

ионная связь с 20% ковалентности

В ионном соединении кристалл  
представ в виде электр. связи  
со сферическ. сим.

такие заряды ищут катионы  
к себе иониз. число  $\delta^+$  (ион.)  
протав. знака.

Ионная связь не образ. ковалент. и  
не имеет направл. ч. ч.  
повыш. электр. момент. в области  
связи атомов.

### Правила Фаянса

1. Связь будет ионной, если  $\delta^+$  и  $\delta^-$   
большее, чем  $\delta^+$  и  $\delta^-$ , не велики,

$\delta^+$   $\delta^-$  - связь ионная, ионная.

$\delta^+$   $\delta^-$  - связь ионная ковалентная

а) размер а. электр. радиуса, чем  
больше, тем больше его заряд,  
и меньше радиус

тем больше иониз. способ  
катиона или аниона.

б) ковал. хар. в

б) Иониз. способ. больше, чем больше  
заряд и размер аниона, больше  
ковал. хар. аниона.

2. Связь будет ионной, если  
размер катиона велик, аниона мал

Простр. строен. цеплеуло.  
Гибридување атомисток орбит-и

В методу ванит. свеза (во)  
рел. проректај зери-о стр-е  
сеосекур  $AB_n$  ( $n > 1$ )  
и зна-и ван. углов чистобурт  
прорект-а пошито, илор габридување

Габридување - во равни (усреднине)  
по форме и размери (а  
свеза-е и по енерги) а.о.

Основн. повои теор-идриду.

- ① Гибрид. орбит. долес ванит.  
В простр-е, что обачеи в Т  
долес повои перекрив-е с  
орбит-и сосед-х атомов.
- ② Ои<sup>то</sup> в свез. аосо аили. в  
орб-и и свеза не угавевува
- ③ В идиру угавев орбит. с биликати  
загенилери енерги  
 $S$  а  $P$  ванитно, и д-повеликати
- ④ В идиру-а угавев т орбит-и  
е достаточнo високой энерг.  
мединостно.  
Которое в долешките свезав  
авиавотся орбит. элем-в гив  
пермерв.
- Гибридне орбит. рожно ботт ормен  
в простр-е накин образои,  
чтобт обеслоти максим.  
брани е гвеление руж от ружа.  
Энерги минимална в зивен  
случае

В гибридной молекуле углерода вращательное

атомное орбиталь  $\square$ , орбитали с  
неспаренными  $\uparrow$ -и  $\square$  и  
орбитали с парами  $\uparrow\downarrow$  парами  $\square$

Поэтому размер  $\tau$  меньше,  
гемитично, шире с угловым  
центром симметрии  $\sigma$ .

Полимеризация:

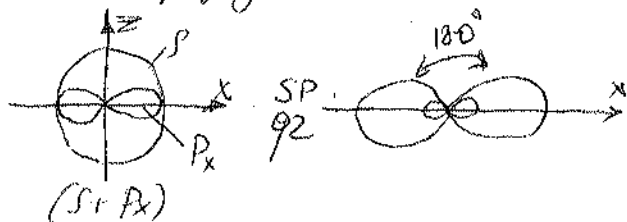
$sp, sp^2, sp^3$

9- гибридная орбиталь.

Скорость д.о. углерода в шире,  
шире шире шире шире

$sp \equiv \varphi^2, sp^2 \equiv \varphi^3, sp^3 \equiv \varphi^4$

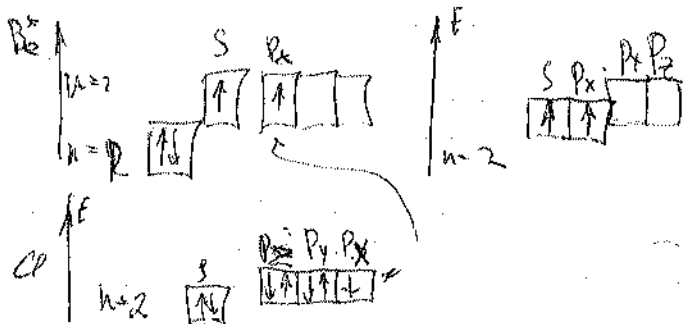
$sp$  - гибридная.



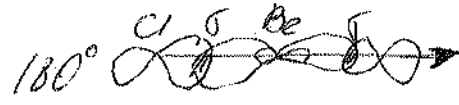
$BeCl_2$

$Be \quad 1s^2 2s^2$   
 $Be^* \quad 1s^2 2s^1 2p^1$

$Cl \quad 1s^2 2p^5$

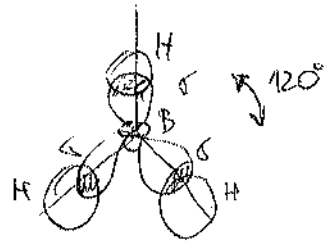
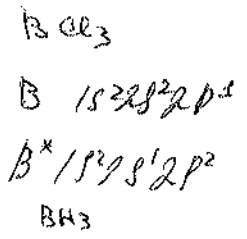
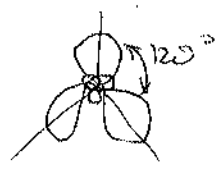
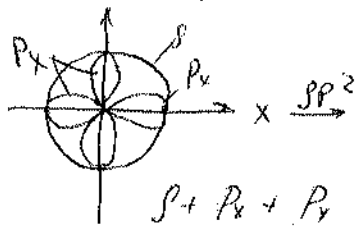


- 1) SP
- 2)  $sp$
- 3) угол  $180^\circ$

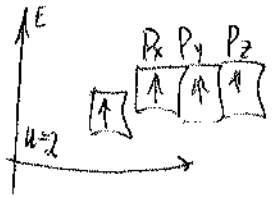
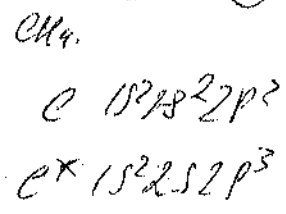
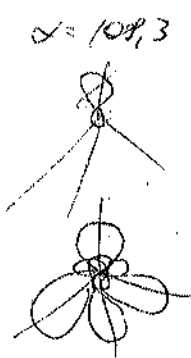
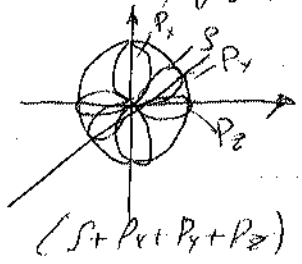


$$\mu_{B_2Cl_2} = 0$$

$sp^2$  гибридизация

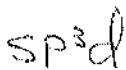


$sp^3$  - гибридизация

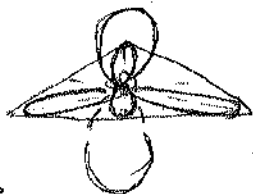


Увеличение и более сложное строение гибридов, с увеличением  $d$  орбит, превращением энергетического уровня.

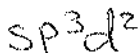
Напр.



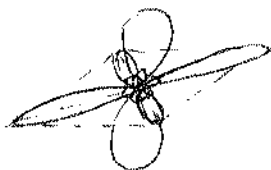
Тригональная бипирамидальная конфигурация



$PCl_5$



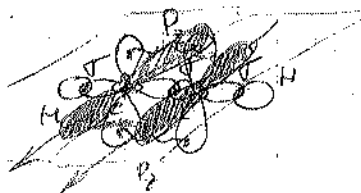
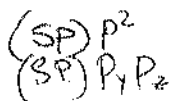
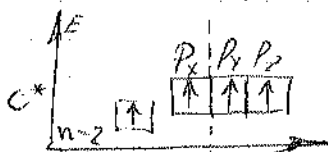
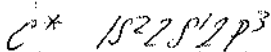
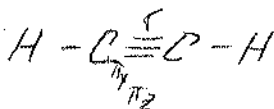
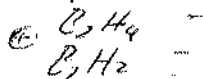
Октаэдрическая конфигурация



$SF_6$   
 $SF_6^-$

Частичная гибридизация

она имеет место быть в орган. соедин. углерода

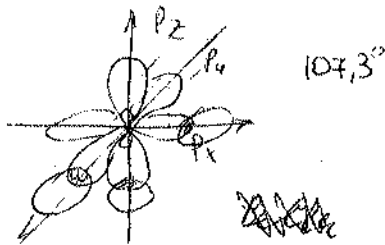
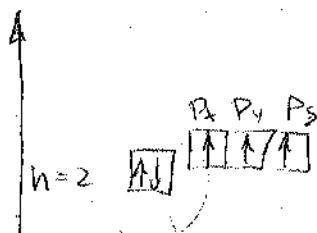




Гибрид. с участием  
нековалентных пар электр-в

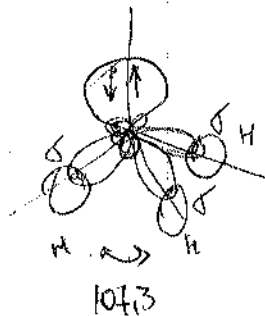
Х.А. (6)  
Л.С.С.С.

$n \quad 1s^2 2s^2 2p^3$



$P_x + P_y + P_z$

$(SP_3) \text{ с } 1 \text{ н.п.}$

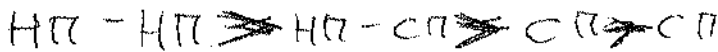


Для объяснения  
размеров углов в случае  
нековалентной пары эл-в  
используют Гибрид Лесты

Теория Отталкивания Электронных Пар

Гибрид Лесты предл-л по степ-ю  
силы отталкивания друг от друга.

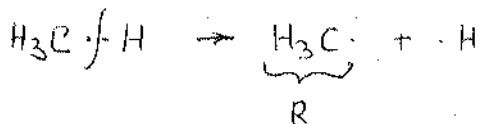
гидр. ор. распол. в след порядке



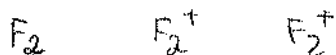
отталкив. уменьш.

Недостатки метода вал. у связей.

- 1) Не объясняет существ. молекул. иона.
- 2) Не объяснял существ. радикалов



3) Не объяснял факта упрочнения таких связей при отраве  $\bar{e}$



4) Не объяснял карактеристич. свойства в-в  $\text{O}_2$  и  $\text{B}_2$

Основное полож. метода молек-х орбит-й

1. При образ-и хим. св.  $\bar{e}$  с  $A_{\text{атом}}$  <sup>Др. атома.</sup> <sub>ион</sub> переходит на более молекуляр. орб-ч
2. После образ-я молек-ы ат. орб теряет свою индивидуальность, превращ-ся в Мол. Орб. МО охват-т все ядра атомов и занимает весь объем молекулы
3. Каждая МО харак-га своим: номером и в-к числом, т.е. опред. энерг.
4. Элек-ны в молекуле не локализованы в межядерном пространстве, они могут в ряде случаев перемещаться



Второй математич. форма описать сист.

Е на МО возможно, поэтому

пользуется упрощенной методикой

разработана Малликовом, и

называется: "молекулярная орбиталь",

есть линейная комбинация

атомных орбиталей:  $\Psi = \sum c_i \psi_i$

$$A+B \rightarrow A-B$$

связанная м.о.  $\Psi_T = c_A \psi_A + c_B \psi_B$  (T-перв. ряда) - связанная

разрыхленная м.о.  $\Psi_R = c_A \psi_A - c_B \psi_B \pm \psi^*$

коэф.  $c_A$  и  $c_B$  - коэф-ты угн. соответствия  
уровня энергии ат. орб. в молекулярных  
орбиталях.

а) число связанных молекулярных орбиталей равно  
числу исходных АО.

б) АО заполняются в порядке возрастания энергии.

В простом, это перекрывает в  
земельной единицы; поэтому во

внутренних слоев, практически не

принимает участие в образовании химических

связей, и в сист-е мол. ~~связей~~

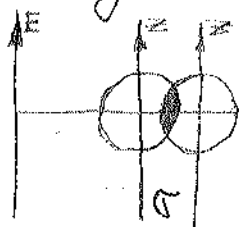
орб. обычно не участвуют

В) Ат. Ор. образ по формулам  
и мето Гмзкие значен. элерг.

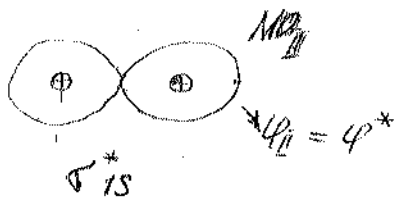
Хим. №4(3)  
2x 03

Г) Взаим-е а.о. ролно и мето  
эфинаков-о симметрию, симметри-о  
линий связи в молекуле.

Д) Мо. обознач-а по типу образующихся  
связей



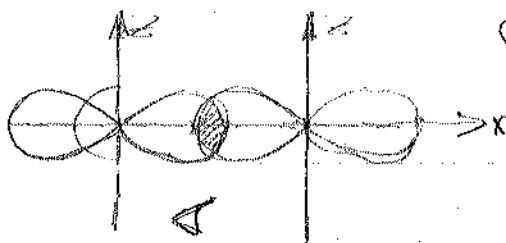
$\sigma$



$\pi^*$

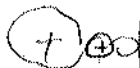
$\pi$

$\pi$

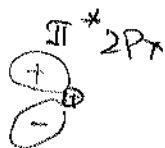
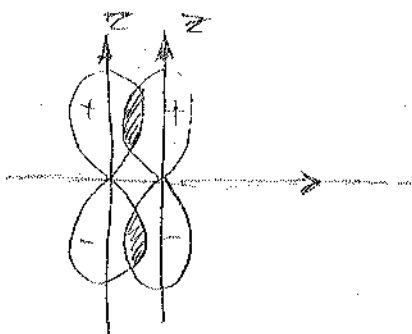
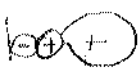


$\delta$

$\delta^*$



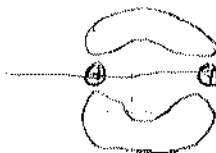
$\sigma$



$\pi$

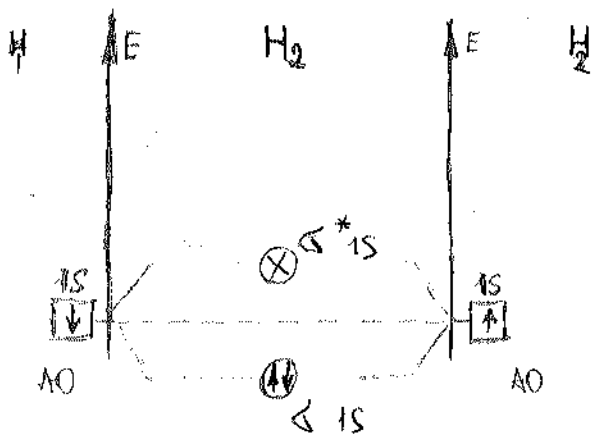
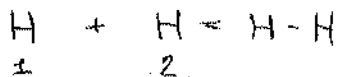


$\pi^*$



$\delta$

Образование молекул орбит. ~~из~~ атомных  
 обычно иллюстрируют с помощью  
 энергетической диаграммы (построение  
 энергетической диагр.-ы в методе МО)



1. Энергетич. диагр. рассчит.  
 кратность = порядок

$$n = \frac{\sum e - \sum e^*}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1.$$

Если  $n \neq 0$ , это значит что данная  
 частица существует.

В методе молекул. орбит порядок  
 дробной части равен  
 (в отн. метода вал. св.)

2. Магнитные свойства

Вещ-а б-в-т парамагнитное и диамагнитное  
 парамагн-е св-ва обуслов-т наличием  $e^-$   
 с-в ат-в на АО, для мол-л из АО

Чем больше число электронов  $e^-$ ,  
 Тем сильнее парамагнитность св-ва.

Парамагн-е веществ или ионы имеют  $e^-$  в  $d$  и  $f$  орбиталях или магн-е свойства и раны в ион.  $d$  и  $f$  орбиталях.

Диамат-е в-о обладают нуль вышн  
 ЭП-и маг-о ~~в~~ о.

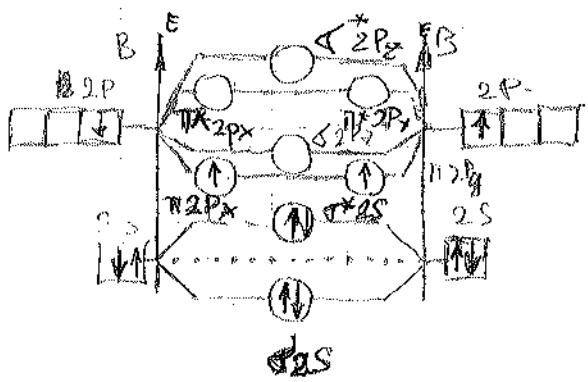
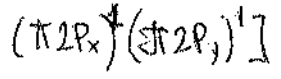
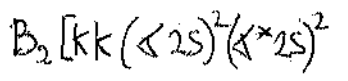
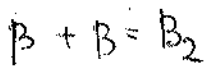
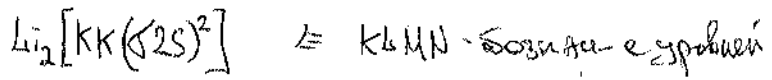
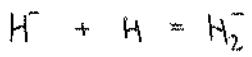
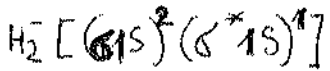
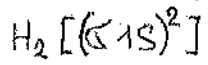
Все электроны у него спарены

$H$  - парамагн-е вещество, а  $H_2$  - диамагнит-е.

$H_2^+$  - парамагн-е

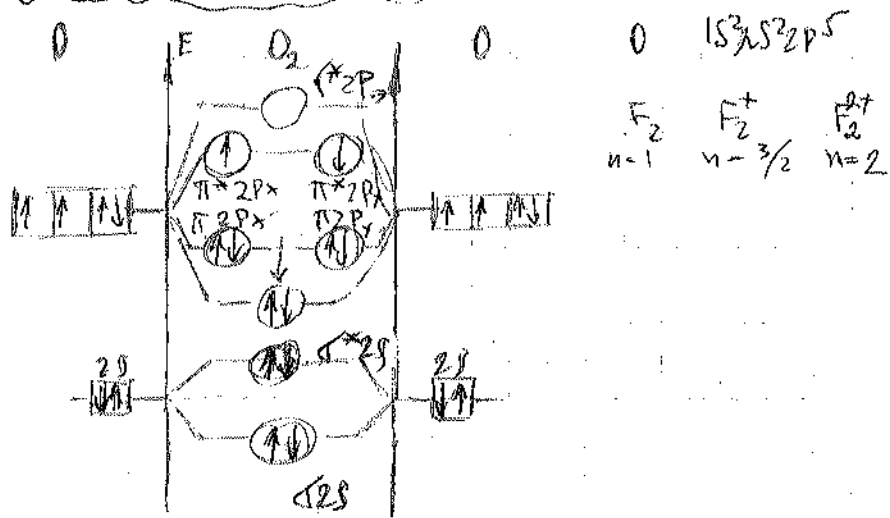
3.) На осн.

электрон формула гасмуса.



Полностью заполнен. разрыхл, и соответ  
связывающие вращение комплексуют  
друг друга

Начинает с кислорода с, F, Ne, и далее!  
связыв-е молекул с орбитами  
образующимися из атомных p-орбиталей  
используются местами



Для гетероядерных молекул кроме связыв-х  
и разрыхляющ. орбит-й появи-я  
еще не связыв-е  
Они имеют ту же энергию, что  
и атомные  
позиции внигда в образов-е  
связей не видят, но  
в которых, чноца углов-т  
по фидриакции в образов-и  
комплекс-х соединений.



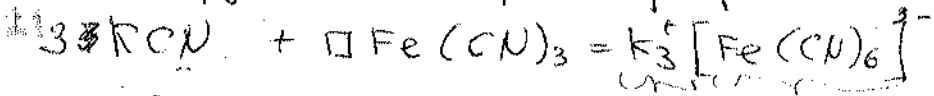
Комплексообразование  
(координационные)

Хим. № 1-51  
2-х 13

образуются и оседают в те периоды,  
по теории Аквинторского механизма,  
большой вклад в изучение этого  
класса соединений, внесли

Альфред Верьер

координац. теор. Верьера:



1. В координационном соединении  
различают внутреннюю и  
внешнюю сферу.

Внутренняя сфера беретая в кв. сложн,  
вн. сферу составляет так же комплекс

Различают комплексы  
АНИОННЫЕ - заряд отриц-о  
КАТИОННЫЕ  
НЕЙТРАЛЬНЫЕ

2. Центр атом внутр. сфера назыв-т  
координационным числом  
или степенью координации

Роль координац. образ-я также выполнят  
катионы d-элементов ( $Co^{2+}, Ni^{2+},$   
 $Fe^{3+}, \dots$ ), ретс. Нейтралы.

актомы или индикт.

Кош некс. образ. является аквинторсч е.

Число ил. молекул. координац. & вал. сур.  
Компл. обр-а кажев-а лигандани  
или ~~и~~ агдендани,

В нашан сургае (N-соев.)

Лигандани сургае  $\text{OH}^-$ ,  
 $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

Нейтрални. мол:  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ , и т.д.

Вес лигандот облар-т 1 ил илск.

иелор-и парам.

Лентатносте (или коорд-а <sup>иачу</sup> емкосте лиг-а)

число <sup>(свезел)</sup> мест зашикетор фрмил лигандом

во внутр-и сфере.

Моно лентатисте лиганди:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,

Билентатисте:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$

Координац-е число или коорд. вал -

число мест во внутр. сфере комплекс

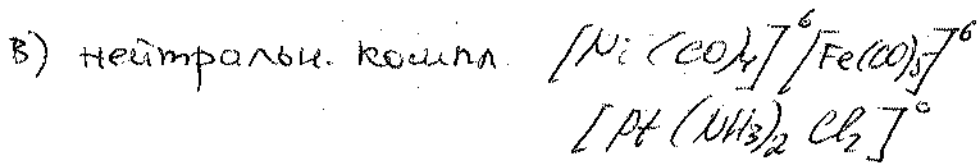
пешорое илуге бете жакато лигандани

(в нашан сургае коор. числ. б)

Илуге бете от 1 до 12, чешче

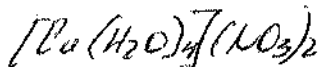
вешоргают се 4, 6 и 2





По природе лигандов

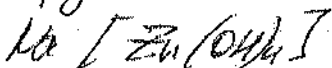
А) аквакомплекс - лигандов молекул воды



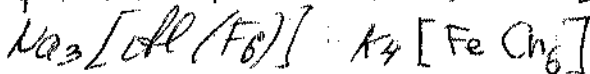
Б) аммиачная лигандов мол. аммиака



В) гидроксокомплексы - лигандов гидроксидных групп



Г) ацилокомплексы - лигандов кислот остатков



↑ остатков  
осетельной кислоты

Д) комплекс осев. осев. осев.

Номенклатура комплексов с-и  
 1. Сначала назыв-я анион(-)  
 потом кат

А) в назв. анион употреб.  
 корень лат. имени, (с) соединяющ.  
 ДОБАВ-А суф. ГАТ

Б) в назв. кат-а русск. имени  
 в ред. наз.

В) Степень окисл. улова - 2  
 русск. суф. в (-)

2. Число лиг-в - 1, улова - 2  
 гречески. числ. слитно с назв. лиганда

дальше переходят ит - а в амфотерную.

- $H_2O$  - аква
- $NH_3$  - аммин
- $CO$  - карбонил
- $NO$  - нитрозил

9.11.03 (2)  
ХИМ.РЕН

Отрицательные лиганды называются  
но катионы с добавкой  
соединит. массн. в.

- $B^-$  - бромид
- $Br^-$  - бромид
- $H^-$  - гидрид
- $OH^-$  - гидроксид
- $NC_2^-$  - тиоцианат

тетрахлороалюминат (IV катион)  $= K_4[AlCl_4]$

гексафтороалюминат (3 катион)  $= K_3[AlF_6]$

гидроксид аммин серебра (I)  $= [Ag(NH_2)]OH$

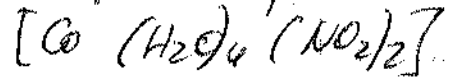
хлорид гексааквохлора (IV)  $[Cr_2(H_2O)_6]Cl_4$

$[M(NH_3)_6]Cl_2$  - хлор гексааминно металл

$[Fe(CO)_5]$  - пентакарбонил железа

$K_2[Cr_2O_7]$  - дихромат калия (II)

лиганды нитрат аква кобальт (II)



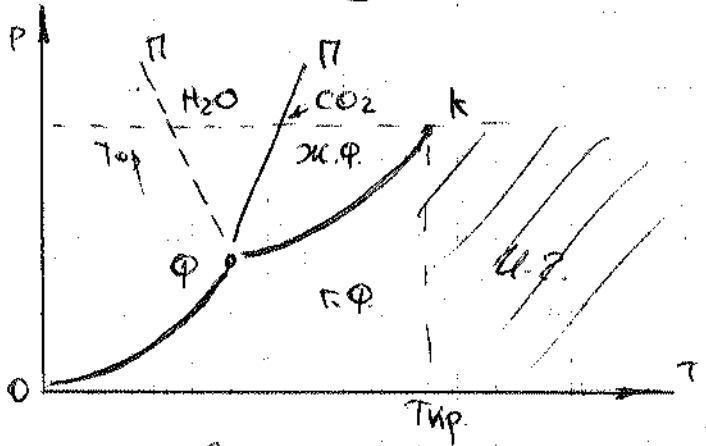
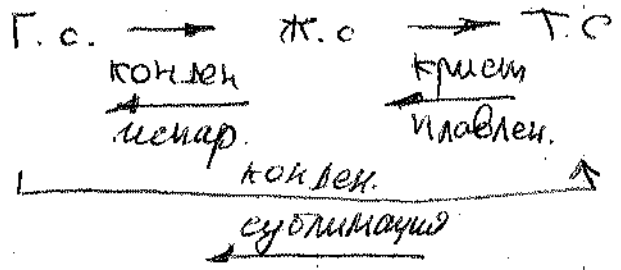
Кристаллы.

Различают:

- а) твердые с-е в-е. т.с. } конденсированное
- б) жид. с-е
- в) газов. с-е
- г) плазменное с-е.

агрег-е сост-я в-в агрег-а полимер-и  
и раствор-я.

Зав-ть а.с. в. представ-т при  
помощи фазовой диаграммы  
рТ-диаграммы



ФФ - кривая сублимации

ФП - кривая плавления  
 (наклон прямой выровн-е с осью шара V  
 асимп > шара V. тб)

ФК - кривая испарения, обрыв-я в критич-и  
 точке к, соотв. Т<sub>кр</sub>

различ. жидк. и тв. состоят - 9.103 (3)  
изрез - от и граница раздела жидк. и тв.

Сост-е вещества при котором  
жидк. и тв. различия в свойствах жидк.  
и тв. фаз - наз-а аморфности.

Если  $T > T_{кр}$ , а  $P < P_{кр}$ ,  
имеем идеальной газ

При  $T < T_{кр}$  и  $P > P_{кр}$ ,

имеем газ перенасыщенный в жидкост

$F_{ж}$  - в равнов. состоят все 3 фазы  
координаты  $F_{ж}$  физическ. константа  
вещества

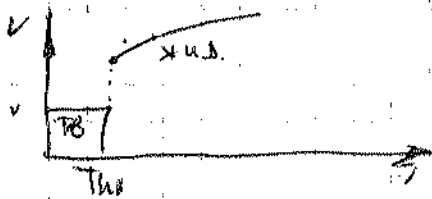
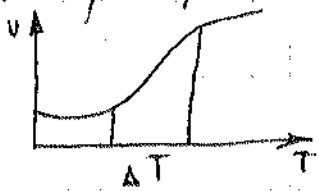
Твер-е в-о может находиться в  
кристалл и аморф-х сост-х  
аморфное кристалл

1. это метастабильное сост-е - это стаб-е сост. везу.  
с течением времени аморф-е в-о превр-а в кристалл с выделением энергии.
2. оно сохраняет неупоряд. состояние частиц, т.е. существуют дальний порядок.  
характерно строение аморф. строения частиц в всем объеме, т.е. в распла-и частиц существуют дальний порядок.
3. изотропность - одинак. свойства по всем направлениям в любых направлениях внутри вещества.  
это обуславливает анизотропное кристалл. вещества. Если различия фазов-х свойств кристалл. в разл. направ-х (напр. неопт. кривизн. преломл-и, протекст)

на разрыв, по трещинкам  
преодоления света и др.)

4. переход в жидк. сост. с  
сопровожд. непрерывн.  
изменением свойств.  
(как примере отбела)

4. переход в жидк. сост. с  
сопровожд. скачкообразн.  
измене-м свойств.



5. Не образ-т кристалл  
решетки

5. Частицы образ-т  
кристалл. решетку  
(т.е. распл. в  
опред-м порядке)

6. Распознают в кристалле  
строго опред-м отр-м, кристалло-  
отр-т крист. реш.

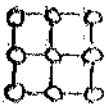
Кр. Реш. характ. для кристалла  
распл. атомов, молекул или ионов.  
Облад-т периодич. повтор-е в 3-х измерениях

В зависи. от прир. велич. и характера  
связи между атомами различ-т  
4 типа кристалл. реш.

1) атомная крист. реш. - в узлах  
наход-т атомы или ионы  
или разн. з.ч. в  
соедин-е ковал. связи  
/ атомы, кристалл. гидрат, силикаты,  
диоксид, нитриды, и некоторые  
оксиды и сульфиды.

Хар. св-а прочно держатся  
атомы. крист. откид-т  
испыт. вездешная м.в.р., тугоплав,  
практич. неразстворим-т  
нагрев-т раст, не преврат. з.ч. и  
ионы





9.10.21  
11:11 PM

2) ионные кристаллы - в узлах которых нахвд-а  
полож и отриц. ионы.  
ионер. связь и жестк. кр-л. связь.

ионит боттб простотем кр-л  
сильнейшим (KCl, NaCl, CaO)  
их отлич-т большая твердость,  
высок.  $T_m$  и мал  
малая ионность  
слабая деформир-я  
①  $\rightarrow$  высок. хрупкость

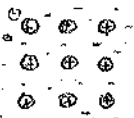
В тв-ии высе и бездефект-н  
ионит кр-л - плоские проводн. электр.  
однако, в расшир-ии сает и  
хорошо проводн. электр.



3) металлические кр-л - в узлах нахвд.  
кат. металлов между кр-л свободно  
перем-а. Вал.  $e^-$  (- $e^-$  проводн-а или  
 $e^-$  ион).

они облада-т высок. и электро и тепло проводн.,  
ионит в тв-ии и в расплаве  
легко деформ (ковкость, пластич.)

Ато ионит + решит харак-ст высокие  $T_m$  и  
коэф-т тв-ии (12,8)

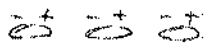
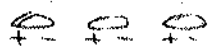


а) молек. крист. реш - в узлах растол. молек-от  
связ с слабости межмолекулярн. силами  
или вод. св-ми.

облад-т низк.  $\Delta H_{\text{пл}}$  и каплево

И имеют высокую летучесть, небольшую  
+ твердость, не облад-т электропроводн

Молек. крист. реш. образ-т всевозможн.  
 $H_2, O_2, N_2, CO_2, \text{лед},$   
кристаллы  $I_2$ , сухой лед, нафталин.



Важнейшей чертой любви крист-й реш-и  
является её жерни.

Энерг. хр. реш = энергии которую необход.  
затратить на удаление состав-х частиц к.р.  
на беск. удаля расст друг от друга,  
(извл-е в лж / раствор)

Одно о том же вещ-е в разн. усл,  
образов. разн. крист. форм.

Это св-е наз-т полиморфизм  
(или формизмом)

Например: алмаз, графит, карбин,  
фуллерен ( $C_{60}$ )  
альфа и бета кварц

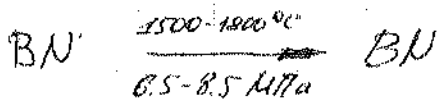
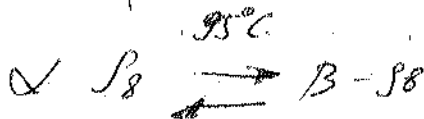
Аллотропия - способн. хим. элем. существов.  
в виде 2х или более простых  
веществ различног по строен и атомно

Фредерик Якоби (краситель),  
германец

9.1.02 (1)  
8.11.1900

монокрист. сера-

Процесс перехода в модиф. состояния  
ОБРАТИМЫМ (ЭНАНТИОТРОПНЫМ),  
и НЕОБРАТИМЫМ (МОНОТРОПНЫМ).



(мяг. белое  
вещество  
гидрид Бора)

(БОРАЗОН  
Твердость  
селмаза)

Изоморфизм - существ. различ-х веществ в одной  
и той же кристаллит-а форме.

При совместной кристалл изоморф-х веществ.

Если температура изоморф-х близки

могут образ-а довне крист (сложн)

(если минимал-е различия вл. вел-а  $\rightarrow$  на гр.)

кажд-а с-а тверд. раствор-а замещ.

Если при совм. кристалл. замещ-от  
веществ (примесей) замещ-от

замещ-от основ-о вел-а,  
то различие различия вл. вел-а,  
междуузнич-х ячейках

кристалл. решетки велич-е вел-а  
образ-а тверд. раствор-а внедрения

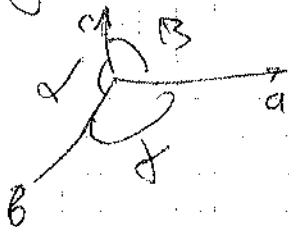
# Форма кристаллов

Форму кристаллов изучает кристаллография  
в основе 3<sup>и</sup> закона

1. Закон постоянства симметрии  
все кристаллы одного симметр. класса имеют одну и ту же симметрию.
  2. Закон постоянства углов между гранями.  
Угол между двумя соответств. и  
гранями данной формы  
постоянен для всех кристаллов  
данного сим.
  3. Закон рациональн. отсчетов (целого числа)  
все грани кристалла отсекают  
на кристаллографике  $x$  осьх  
отрезки, которые либо бесконечно  
малы относятся к отрезку - и  
отсекаемому перпендику. грани  
как целого числа
- Кристалл. решетки отсчетов -  $a$   
с помощью их кристаллографич.  $x$   
осей.

$a, b, c$

В отсчете от коэф.  $x$  осей. Эти  
оси имеют разный размер,  
и могут располагаться  
у нас не обязательно от  $90^\circ$



Кри-оп-е осн и углы

9.1.03 (6)  
Хан-Кен

заг-т длину ребер и их взаимного  
ориентацию,  
в элементарн. ячейке крист. решетки

Элем. эл- часть крист. реш. Включает в  
себя элементарн. ячейку и некоторый  
объем-т фактов кри-л,

в 3<sup>х</sup> мер-и крист.-в она крат-т  
на решетку или  $\vec{a}$ .

осн  $a$  и  $b$  - крат-т длину ребер  
в осев-и, а ось  $c$  - высота

углы  $\alpha, \beta, \gamma$  - характеризуют  
симметрию  
(сходство по форме крист. реш.)

В завис-и от  $a$  или  $b$   
этих  $\angle$  , размер  $\gamma$  вып-б  
решетки и 14 типов элемент. ячеек.

Элем. симметрич кристаллов или крист. эл-т

А) ЦЕНТР симметрии - центр.  $\bar{1}$

- НАЗ-Т точку центра, через  
всякую проходящую через нее прямую  
проведенную до пересечения с  
границей фигуры.

Б) ось симметрии

НАЗ-Т линию, при повороте вокруг  
поворот на  $360/n$  фигура  
совпадает сама с собой  $n$  раз,  
и назыв-т порядк-т осей  
(~~эта~~ порядок б-в-т 1, 2, 3, 4, 6)

В) плоскость симм.  $\sigma$

делит фигуру на 2<sup>е</sup> части  
к-рые из которых одна-а эл-т. симм.

для куба  $\varphi$  СМ. совп. с осью  $Z$ .

Шесть  $Z$  осей поворот - ось  $Z$   
Четыре  $Z$  повороты  $4 C_2$   
Две  $Z$  повороты  $2 C_2$   
У плоск-й симметрии.

### Основные характеристики элементов ячеек

① Величина ребра  $a$ .

$a$  = кратчайшее раст. между частями -  $4$  дкр.  
 $\equiv$  эффективной радиус,  $Z_{\text{эф}} = \frac{1}{2}$  дкр.

② Координационное число  
число одинаковых частей располож-х  
на кратчайшем раст. от данной  $Z$ -  
(число ближайших соседей)  
(у куба  $6$  осей)

③ Число частей по соседству и восточности  
для построения элемент-й ячейки.

④ Плотность упаковки частиц  
(относительно объема ячейки -  $a^3$ )  
связано с порядком частей, приходящих  
на одну элемент-ю часть ячейки,  
(к объему всей ячейки)

Различия гексогональную упак (наиб. плот.)  
и кубическую.

ХИМ. ЛЕК (1)  
16. X. 03

Гексогон-я клетка част. дкр  $6^{10}$  друк.

Кубическая - уп-я менее плотная,

$Z_{\text{эф}} = \frac{1}{2}$  дкр.

дкр - кратчайшее раст. связ-о с длиной  
ребра куба и зависит от  
вида элемент-й ячейки

<sup>хим лек(2)</sup>  
 Вид Ячейки Коорж. Число атом на элементарную ячейку  $d_{кр}$  Плотность Примеры  $16 \times 10^3$

1. Кубическая (числ. сосед)  $6$   $\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$   $d_{кр} = a$   $74\%$  NaCl
2. Объемн. Центр. Кубическая (ОЦК)  $8$   $\frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$   $d_{кр} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$   $68\%$  K, Na, W,  $\alpha$ -Fe,  $\beta$ -Ti
3. Грани Центр. Кубическая (ГЦК)  $12$   $\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$   $d_{кр} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$   $74\%$  Cu, Ni,  $\gamma$ -Fe, Pt
4. Гексогонная  $12$   $6$   $d_{кр} = a$   $74\%$  Be, Mg, Zn,  $\alpha$ -Ti

$$a = \sqrt[3]{\frac{b \cdot A}{\rho \cdot N_A}}$$

Дефекты в кристаллах

отклонения от идеальн. распор. атом-в крист-й реш-а, а также строюи стехиом-и ~~вещ~~ кр

- РАЗЛ-Т
- ГЛУБОК
  - ТОЧЕЧНЫЕ (ВАКАНСИИ) - неуп. распор.  $0,1\%$  -  $x$  атом. кр. реш.
  - ЛИНЕЙНЫЕ (ДИСЛОКАЦИИ) - возн-т при массовых деформ. крист. и наруш. совнар крист. реш-и

# Термодинамика. Т-2

Т-2 - наука изучающая переход энергии, из одной формы в другую, от одной части системы к другой в различных процессах, а также направление и предел протекания самих процессов для их установления.

классическая термодинамика базируется на их законах

Начало:

В нулевом, первом, втором, третьем

"0"е тепловое равновесие характеризуется равенством темп-р во всех точках системы

2е. Если система А и В находятся в тепл. равновесии с сист. С, то системы А и В находятся в равновесии друг с другом.

термодинамическая система (система) - это предмет изучения в термодинамике, это тело или группа тел взаимодействующих во взаимодействии и способные взаимодействовать с окружающей средой.

1. изолированная - нет обмена ни массой, ни энергией с окружающей средой  $\Sigma m = c$   $\Sigma E = c$

2. полуоткрытая - происходит обмен а) открытая - есть обмен и массой, и энергией с окружающей средой  $\Sigma m \neq c$   $\Sigma E \neq c$

б) закрытая - через поверхность раздела происходит обмен энергией с внешней средой



1" / Это частный случай - более  
общее общее зак-е  
сохран. и превр. Е I

Теплота и работа явл-я  
разн-е форм-е энерг.  
В любом процессе энерг  
может перех-ть из одной формы  
в др-ую, но она не  
создается из ничего, и не  
исчезает бесследно.

$Q = \Delta U + A$  - интегр-е форм-е.

- Q - теплота сообщ. сист.
- $\Delta U$  - изменение внутр. энерг. сист.
- A - работа совершаем. сист.

Теплота - явл-я пер-ой энерг.  
перех-я от т-а к др-у  
зауч-т разности темп-р  $\rho(t)$

Она явл-я хаотич-м столк-м  
молекул соприкас-я с тел.

Работа явл-я пер-ой  $E$  (энергии)  
перех-я от одного тела к др-у.

Зауч-т перем-я масс под действ-м  
каких-либо сил.

Теплота и работа являются  
если первое передается ( $Q > 0$ ),  
а второе соверш. сист. против  
внешних сил ( $A > 0$ ).

$\delta A$  - беск. мал. соверш. работа (= габр-а ум. об-о

$\delta A = p \cdot dV$

Внутр. энергия складывается

$$U = E_k + E_p + E_x + E_A$$

$E_k$  - кинетическая энергия движ-я структур + частиц (пост, вращ, кол)

$E_p$  - потенциаль (механолем, электр)

$E_x$  - химическ. энергия (внутр)

$E_A$  - атомн. эн. вращ. нуклонов в ядре.

Во внутр. эн. не входят:

- 1) потенц. эн. положения сист. в простран.
- 2) кинетич. энерг. движ. сист. в целом
- 3) Эн-я создав-я гравит., электр. и магн. полями

Реакции грав. внутр. эн. невозможно измерить и рассчитать, но эту эн-ю практич. используют (сткое эн-я,  $[kx/моль]$ )

$\Delta U$  - изменение внутренней энергии при переходе сист-ы из одного сост-я в другое.

$\Delta U > 0$  если сист. получает энергию.

$U$  - является термодинамической функцией состояния системы (или единств. функ. сост-я сист.).

Фун. сост-я назыв-я такая перемен-я харак-а сист-ы, которая не зависит от предыстории сист-ы и зависит только от того каковы образцы. Было предв. это изменение.

Функ. сост. сист. - энт-я

- 1)  $U$
- 2)  $H$  - энтальпия (энергосодержание)
- 3)  $S$  - энтропия
- 4)  $G$  - энергия Гиббса.

Тогда можно было пользоваться функ. сост. необход. обозначить также сами сост-я, для этого служат перемен-е, назыв-е параметр. сост.:

- 1) Давление  $P$
- 2) Объем  $V$
- 3) Теплопоты  $U$
- 4) Температура  $T$  и др.

$U = f(V, T)$  - эвл. функ. объема и температур.

для всех функ. сост. сист. характ. 2 свойства

1° их изменение не зависит от пути перехода, а определяется начальными и конечными состояниями сист-ы.  
т.е.  $\Delta U = U_2 - U_1$

2° Бесконечно малое измен. функ. сост. сист. описывается полным дифференциалом.

$\delta A$   $d$   
 $dU$  - полный дифф-л в отличие от бескон. малых вариаций  $\delta A$  и  $\delta Q$ .

$\partial U$  - частн. производ.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) \cdot dT \quad - \text{интеграл.}$$

Диф. форма.  $\delta Q = dU + \delta A$  замен  $1^{\circ}$  ТЕРМОДИН.

$$\delta Q = dU + p dV$$

$$\delta Q = dU + p dV + \delta A'$$

$\uparrow$   
гр. вв

Применение  $1^{\circ}$  з. термодинамики к различным процессам.  
(примеч.)

1. Изохорный  $V = \text{const}$   $\delta Q = dU + p dV$

$$dV = 0$$

$$\int \delta Q_V = \int dU$$

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Вся изв-я-я теплота в изохорном процессе идет на увелич-е внутренней энергии, т.е.  $Q_V$  в этом случае совпадает с изменением энергии сист.

2. Изобарный  $P = \text{const}$

$$\delta Q = dU + p dV$$

$$\int \delta Q_P = \int dU + p dV$$

$$Q_P = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 =$$

$$= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) =$$

$$= H_2 - H_1.$$

$H$  и  $\delta H$  - все термодинамич-ую функ. назыв-то энтальпией (энергосодерж.)

$$H = U + pV, \quad Q_P = \Delta H = H_2 - H_1$$

Таким образом  $Q_p$  преобразуем  
в функцию. Меридианам. Фун. соем.

$$H = f(p, T) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) dT$$

3. Изотермический  
 $T = const$

Для из-гозоб, а также реал-х  
но не боится равновесия  
выпускается формула для Фун.  
только непрерывно  
 $U = const. \quad dU = 0$

$$\delta Q = dU + p dV$$

$$\delta Q_T = p dV \quad pV = nRT$$

$$n=1 \quad PV = RT$$

$$P = \frac{RT}{V}$$

$$\int \delta Q_T = \frac{RT}{V} dV = RT \int \frac{dV}{V}$$

$$Q_T = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

4. Адиабатический процесс

(когда отсутствует теплообмен  
меньше с тем и всем средой)

$$\delta Q = 0. \quad \delta Q = dU + p dV$$

$$dU = -p dV$$

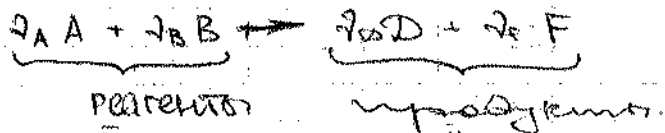
$$\int \delta A = - \int dU$$

$$A = -\Delta U = U_1 - U_2$$

Таким образом при адиаб-м процессе  
всё работа соверш. с тем, за счет удачи

св. выгор. диетин.

### Темповое эффект Хам. реакции



$\nu_1$   
 $\nu_1$

$\nu_2$   
 $\nu_2$

$\nu_A, \nu_B, \nu_D, \nu_F$  - стехиометрические коэффициенты

Если хим. реакция протекает необратимо и при этом не совершается никакой раб-от кроме раб-расшир., то можно возгн (или пошог) в этом процессе при  $D = \text{const}$  или  $V = \text{const}$

позволяется темповым эффектом процесса и обозначается

$$Q_V = \Delta_z U \text{ - при } V = \text{const}$$

$$= \nu_2 - \nu_1 \text{ reaction.}$$

$$Q_P = \Delta_z H = \nu_2 - \nu_1 \text{ при } P = \text{const}$$

← Абсолютное знач. энтальпии нельзя измерить и рассчитать. [кДж/моль]

В зависимости от знака темпового эффекта, реакции подразделяются:

- а) Эндотермические - протекающие с поглощением энергии, т.е.  
 $\Delta_z H > 0, \nu_1 \Delta_z U > 0$
- б) Экзотермические - протекающие с выделением энергии  
 $\Delta_z H < 0, \nu_1 \Delta_z U < 0$

Выше меня  $\Delta_z H$  и  $\Delta_z U$   
(методом Эффенгауза)

$$H = U + pV$$

$$pV = nRT$$

$$H = U + nRT$$

$$\Delta_z H = \Delta_z U + \Delta n_r RT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n_r RT$$

$\Delta n_r$  — число молей газообразных компонентов.

$$\Delta n_r = (\nu_D + \nu_F) - (\nu_A + \nu_B)$$

Поскольку  $V$  конст. и  $p$  конст. на 3 порции меньше газостр-и, то при расчетах объемами конвексираванных фз кинетически.

Задана: для реакции  $C(r) + CO_2(r) \rightarrow 2CO(r)$

устан. взаим. между мет. эфф.

$$Q_p \text{ и } Q_v$$

$$\Delta n_r(2-1) = 1$$

$$\Delta_z H = \Delta_z U + \Delta n_r RT = \Delta_z U + RT$$

$$Q_p = Q_v + RT$$

$$R = 8.31 \frac{Дж}{моль \cdot К}$$

Для удобства и сопоставления методов эффект.

Вводятся понятия стандарт. мет. эффекта

Станд. мет. эффект при фикс. мет.  $\Delta_z H_T^{\circ}$  — это мет. эффект процесса при мет.  $p^{\circ} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и фикс. температура  $T$ .

$\Delta G^\circ$  - стандартное

Стандартный эффект реакции при  $T^\circ$

$\Delta_r H_{298}^\circ$  - тепловой эфф. процесса  
при стандартных условиях  $p^\circ = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и  $T^\circ = 298,15 \text{ К}$

За стандарт. условия принимаются  $p^\circ = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм. рт. ст.}$

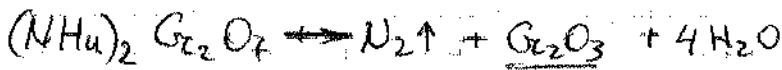
$$T_0 = 298,15 \text{ К} =$$

$$t_0 = 25^\circ \text{C}$$

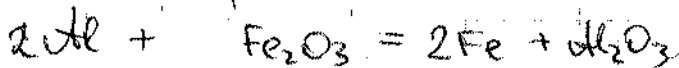
$$V^\circ = 1 \text{ моль}$$

$$C^\circ = 1 \text{ моль/л}$$

Закон Гесса и его свойства  
или "Вулкан"



или "Термит"



(температура  $T \sim 2000^\circ \text{C}$ )

Термо

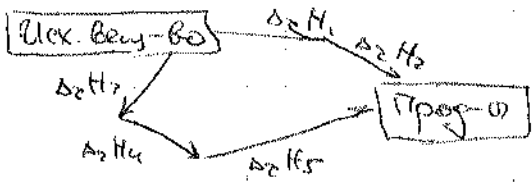
ХИМ №  
23.03.1

разг. термодин. азурному. хим. реак.  
называется термохимия.

Следствие 13.9 Терм. и терм. основан. Терм. химия  
Закон Гесса: 1836

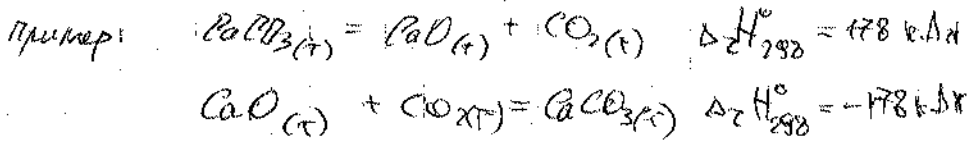
{ Теплов. и эфф. т. реак-и прот-и  
при  $P, T - \text{const}$  или при  $V, T - \text{const}$   
Зависит только от вида и состава  
реаг-т веществ и продуктов, и  
не зависит от пути реакции и ее механизма





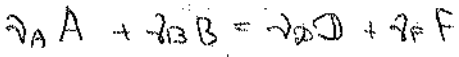
Больш. практ. знач. имеет  
след. из 3-го закона Гесса  
 1-го. Изменение энтальпии ( $\Delta H_r$ )  
 не зависит от числа её  
 промежуточных стадий

2-го. Энтальпия прямой хим. реак. =  
 обратной с обратн. знаком,  
 энтальпия обр-и реак. и  
 (сп-е лавыазве (латинск.))  
 Тепловое действие реакции  
 протек-х в прямом и обратном  
 направлениях равно по  
 величине и противоположно  
 по знаку



Ур. хим. реак. запис-х с указ-м  
 теплов. и эфф-а реак-и и агрег-о  
 сост-я газ-в  
 назыв-я термохимическими уравнениями  
 (схемами)

3-го. Энтальпия реакции равно  
 сумме энтальпий образ-я  
 продуктов минус сумма  
 энтальпий образ-я исходных веш-в.



$$\Delta_r H_T = \gamma_D \Delta_f H_f(D) + \gamma_F \Delta_f H_f(F) - (\gamma_A \Delta_f H_f(A) + \gamma_B \Delta_f H_f(B))$$

(delta formation)

$$\Delta_f H^\circ ; \Delta_f H^\circ_T ; \Delta_f H^\circ_{298}$$

Т.к. энт-я обр-я вещ-а от зав-т от его состо-я и условий, то все энт-и образ-я отнесено к одинак-м сост-м и услов-м  $\leftrightarrow$  стандартным

За станд-е сост-я вещ-а примем  $\varphi$  такое его агрег-е сост-е, которое устойчиво при станд-х условиях

За стандарт-е сост-е примем  $T$ :

$O$  -  $O_2$  газ  
 $H_2O$  -  $H_2O$  жидкость  
 $Na$  -  $Na(s)$   
 $C$  -  $C$  (графит)  
 $S$  -  $S_8$  (ромбическая)

$\uparrow$   
 $\uparrow$   
 $\uparrow$   
 $\uparrow$   
 $\uparrow$   
 прост. вещ.

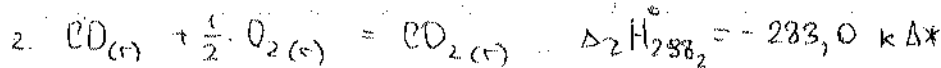
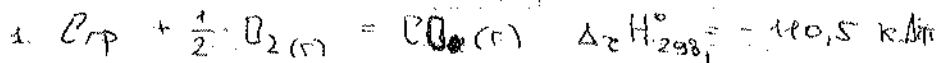
$\Delta_f H^\circ_{298}$  прост. вещ-в принимаются  $= 0$

$\Delta_f H^\circ_{298}$  слож. вещ-в справочные величины

$\Delta_f H^\circ$  может быть  $\geq 0$ ,  $\frac{kJ}{mol}$

### Метод расчета стандарт-х тепловых эффектов хим. реак.

① Метод термодинамических схем (ур-и) [гор. хим. х.]  
 можно также оперировать так же как с алгебраическими (+/-)



② Расчет тепло-о эфф-а по стандарт-м энтальпиям образ-я вещ-в.

$$\Delta_f H^\circ_{298}$$

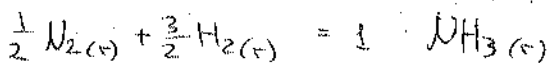
Расчёт по 3<sup>у</sup> з-у из 3-а Гесса

Хим. Лек  
23.10.22 III

$$\Delta_f H_{298}^\circ = \sum \Delta_f H_{298}^\circ(\text{D}) + \nu_{\text{P}} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{P}) - \left( \nu_{\text{A}} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{A}) + \nu_{\text{B}} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{B}) \right) \quad [\text{кДж}]$$

Например:  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3)$

стандартная энтальпия образования вещества, есть теплотворная способность реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ при стандартных условиях.



$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3) = \underline{\underline{\Delta_c H_{298}^\circ}} = \underline{\underline{1 \Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3)}} - \left( \frac{1}{2} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{N}_2) - \frac{3}{2} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2) \right)$$

③ Расчёт теплотворной способности реакции по энтальпиям образования (справедл.,  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ )

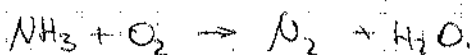
$$\Delta_c H_{298}^\circ(i) = \nu_{\text{A}} \Delta_c H_{298}^\circ(\text{A}) + \nu_{\text{B}} \Delta_c H_{298}^\circ(\text{B}) - \nu_{\text{D}} \Delta_c H_{298}^\circ(\text{D}) - \nu_{\text{E}} \Delta_c H_{298}^\circ(\text{E})$$

↑  
соединения

Стандартный теплотворный эффект реакции "сущие энтальпии образования исходных веществ" - сущие энтальпии образования продуктов

$\Delta_c H_{298}^\circ$  - это есть теплотворный эффект образования 1 моля вещества при стандартных условиях

$$\Delta_c H_{298}^\circ(\text{NH}_3) =$$

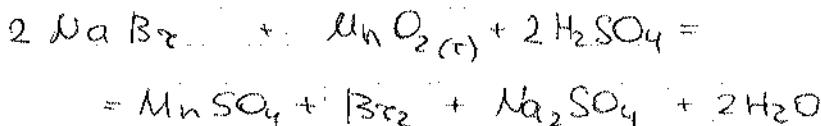


Скорость роста - а только, если  
 $C, H, O, S, Cl, Br$   
 превраща - а соответственно  $CO_2(g)$   
 $H_2O(l), N_2(g), SO_2(g), HCl(g), HBr(g)$

При расчете пик-т, это стандарт-е  
 экстремальным скор-я самих  
 продуктов равновесия нулю,  
 т.е. най-р  $\Delta_r H_{298}^\circ(H_2O) = 0$

④ Расчет стандарт-х теплов-х  
 эффектов реак-и протек-х  
 в растворах

Запишем-т ионно-молекулярное  
 уравнение.



$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ(Br_2) + \Delta_f H_{298}^\circ(Mn^{2+}) +$$

$$+ 2 \Delta_f H_{298}^\circ(H_2O) - 2 \Delta_f H_{298}^\circ(Br^-) -$$

$$- \Delta_f H_{298}^\circ(MnO_2) - 4 \Delta_f H_{298}^\circ(H^+)$$

$H^+$

$H^+ + n H_2O$

$H^+ \cdot H_2O \equiv H_3O^+$  <sup>ион</sup>  
 у-е принима  $\Delta_f H_{298}^\circ(H_3O^+) = 0$

Зависимость экстремальным  
 ингибиров-х вему-в и тепловых  
 эфф в реакци от температуры  
 (Закон Кирхгоффа)

Эти зависимости  
опред-а  $\gamma$ -и Кирхгофа

X.1  
23.10.13 IV

$$H = f(p, T)$$

$$U = f(V, T)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad \text{— част. производ}$$

$\uparrow$  изобарная теплоемкость

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v$$

$\uparrow$  изохорная теплоемкость

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_v$$

На практике чаще пользоваться  
изобарными теплоемкостями.

Теплоемкость сама зависит от  $T$

$$C_p^0 = a + bT + cT^2$$

коэф-ты  $a, b, c$  — есть справочные  
величины.

Если указ-ть постоянство давления,  
то частную производ-ю  
можно заменить полкой

$$\int dH = C_p dT \quad (\text{аналогично давлению})$$

Если газ идеал-й и интервал  
темпер-р  $\Delta T$  мал, то  
теплоемкость изменяется мало,  
то тогда получаем

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = C_p (T_2 - T_1) \text{ при } h = 1/\text{моль}$$

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1)$$

2<sup>я</sup> з-на термодинамики рассматривает направление и полноту, и возможность протекающих (эту и формулу первой з-ны не даёт)

Различают процессы самопроизвольные и не самопроизвольные.

Процессы по традиции затрачивают энергию и реально протекающие в природе называются самопроизвольными

2<sup>я</sup> з-на. Температура не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более (поэтому Клаузиус)

IV. невозможно построить вечной двигателя 2<sup>го</sup> рода, т.е. машину превращающую в работу  $\Delta W$  тепло, и при этом не производила ни какой «элементарной» во внешнем мире.

V. Тепло может переходить в работу и только при уменьшении температуры, и не циклически, а с определённым термодинамическим коэф.  $\eta$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

A - работа получ-ся от стей двигателя температура, от тела с темп.  $T_2$  к телу с  $T_1$

$Q_1$  - тепло-а взят-а у теп-о тела V  
 $Q_2$  - тепло-а отдан-а хол-у т-у

Эта формула получается из рас-е-н-т-р и цикла Карно.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \rightarrow 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

приведенная  
метрол

IV Аналитическая сумма приведен-х метром по обратимому циклу Карно равна 0.

Любой цикл Карно можно представить как сумму бес-к-но малых циклов k - 0

Для последнего имеем:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \rightarrow \sum \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Согласно теореме Карно-Клаузиуса любой обратимый цикл Карно можно разложить на бес-к-он-но большое число бес-к-он-но малых циклов Карно, тогда

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T} = 0$$

Если  $i \rightarrow \infty$ , тогда

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \sum_i \frac{\delta Q_i}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

↑ интеграл по замкнутой контуре

В теории интегралов показана, что если  $\oint$  от цикла функции, то под интегральное берется правило - по контуру функции от независимых переменных определяются составные

контуром называю эту функцию энтропией и обозначают  $S$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ обратн}$$

Отсюда, видно, что энтропия

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T}$$

является однозначной функцией состояния

изменение кот-а " = " обратн-а  
сумме приведенных манит  
то всем энт. и обратного  
цикла.

Т.к. работа любого цикла  
вперед - е обратн-а процесса  
вердт манит работы цикла  
вперед обратн-а цикла, то  
в любом цикле  
 $dS > \frac{\delta Q_{необр}}{T}$

В общем случае имеем (обр и необр)

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$\int T dS \geq \delta Q$  — мат. выв. 23-А термодин. в общем виде



$$2) \delta Q = dU + p dV$$

Обезличивая второе уравнение 1 и 2,  
получаем обезличенное  
уравнение  $T dS \geq dU + p dV$  термодинамик.

$$T dS \geq dU + p dV$$

Возврат:  $S = S(U, V)$

Изменение энтропии,  
как критерий  
направления процесса  
в изолированной системе

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{макс. ф. } T^3 \text{ А т.д. и}$$

Для изолир-и сист.  $\delta Q = 0$   $U = \text{const}$   
 $V = \text{const}$

тогда для такой системы

$$\boxed{(dS)_{U, V} \geq 0} \quad \text{2 ЗН. Т.Д.Н. макс.}$$

$$\boxed{(dS)_{U, V} \geq 0 \quad S \rightarrow S'_{\text{max}}}$$

Из посл-е вып-и след-т

1) Если  $\Delta S > 0$ , - процесс в изолир-и термодинамической системе возможен и протекает самопроизвольно.  
(в прямом направлении)

2) Если  $\Delta S < 0$  - процесс термодинамически невозможен в прямом направлении, возможен процесс в обратном направлении и он протекает самопроизв.

3) Если  $\Delta S = 0$   $S = S'_{\text{max}}$  [критерий равн.]

характерно  
состояние термодинамического  
равновесия

## Свойства энтропии

- 1° ее можно рассматривать, как меру рассеянной энергии, которая не может быть превращена в работу.
- 2° Энтропия - является мерой молекулярного беспорядка.
- 3° Энтропия - являясь функцией термодинамических вероятностей.

$$S = k \ln W \quad \text{формула Больцмана}$$

$$k - \text{пост. Больц.} = \frac{R}{N_A}$$

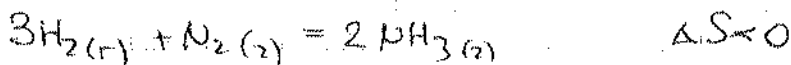
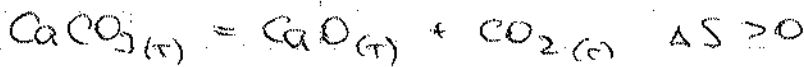
$n$  - число микросост.,  $e$  - очн. Элер  
 $P$  - микровероятность.

$$P = \frac{W}{n}$$

Энтропию можно рассматривать как сумму составляющих, описываемых  $R$  разнотипными формами движения частиц

$$S = S_{\text{обст}} + S_{\text{орбит}} + S_{\text{рот}} + S_{\text{эл}}$$

Задача: Определить знак изменения  $S$



(102)

① Изм-е энтропии в разширених проц-х VII

а. при фазовой превращ-и вещества.  
 $H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons H_2O_{(г)}$

$$\Delta S_{ф.п.} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}} \quad \text{ф.п. - фазовое превращ-и.}$$

$$\Delta S_{исп} = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}}$$

② Изменение энтропии идеального газа в изохор. процессе  
 $V = \text{const}$

$$dS = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{dU}{T}$$

$$dH = C_p dT$$

$$dU = C_V dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

Если в интер.  $T_1 \rightarrow T_2$   $C_V = \text{const}$ , то

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

③ Изм-е энтропии в изобар. и пр-е  
 $p = \text{const}$

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}, \text{ если в } (T_1; T_2), C_p = \text{const},$$

то 
$$\Delta S = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

④ Изм-е энтропии в изотермич. процессе  
 $T = \text{const}$

$$U = \text{const} \\ dU = 0$$

$$\delta Q = \delta A = p dV \quad dS = \frac{\delta Q_T}{T} = \frac{p dV}{T}, \quad \begin{matrix} pV = RnT \\ pV = RT \\ p = \frac{RT}{V} \end{matrix}$$

$$dS = \frac{RT}{V} \frac{dV}{V} - R \frac{dU}{V}$$

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{для } h\text{-мольи}$$

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Примечание: } \Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = -n R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

5) Угнетение смеси и при  
 смеси и аз-х разоб,  
 если смесь угнет-и  
 смеси канг-о разб  
 при ео угнетен-и процесс

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{для 1 моль.}$$

$$\Delta S = -n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{для } n \text{ мольи}$$

X.1.  
30.X.03 (1)

$N_2$	$H_2$
2 моль	3 моль

$$pV = nRT \quad V \sim n$$

$$x < 1 \quad x_1 + x_2 = 1$$

$$\Delta S_{см} = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Мольная (Мольная) доля.

$$N \quad X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

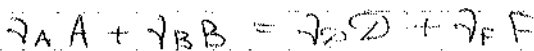
$$\Delta S_{см1} = -n_1 R \ln X_1$$

$$\Delta S_{см2} = -n_2 R \ln X_2$$

$$\Delta S_{\Sigma} = \Delta S_{cm_1} + \Delta S_{cm_2} = -R(n_1 + n_2) \left( X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 \right) \quad \text{X.1. 30.X.03(11)}$$

$$\Delta S_{cm} = S_{298}^{\circ} + \Delta S_{cm_1} = S^{\circ} - R \ln X_1$$

расчет измен. энтроп. для хим. реакт.



$$\text{изм. } \Delta_r S_{298}^{\circ} = \gamma_D \cdot S_{298,D}^{\circ} + \gamma_F \cdot S_{298,F}^{\circ} - \gamma_A \cdot S_{298,A}^{\circ} - \gamma_B \cdot S_{298,B}^{\circ}$$

измеряемая энтропия  $\left[ \frac{дж}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right]$

абсол.-е знач-е энтропии можно рассчитать

Энтропия зависит от T через теплоемкость

3<sup>я</sup> з.н. термодинамики

принцип неопределенности  
абсол. нуля

Стремление функции Гиббса быть возм-ть  
возрастает абсол.-е знач-е энтропии

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S_T = 0$$

T > 0K

поступает Планка:

При абсол. 0 - энтроп. идеал. крист.  
чист. элем или соед-я равна 0

расширяя поступают Планка можно пок.

род свойств конденсированн. систем при T → 0K  
перестает зависеть от T.

(вблизи 0K тела не расширяются,

при повыш. T, а их теплоемкость  
перест-т завис. от T, и

становится практич. "0",

это подтвержд-а эксперим-т соотнош

и позвол-т сформулир-ть

принцип неопределенности абсол. нуля)

## Принцип недостижимости абс. 0

1. { При  $T \rightarrow 0$  к теплов-е св-ва тел, перест-т завис-ть от  $T$ .  
Абсолютный нуль недостижим.

[Этот принцип часто назыв-т 3<sup>и</sup> з. терм-а]

еще одна форм-а:

2. { Нельзя пом-ть темп. машины, кот-я бы охлаждала сист-у до абсол. 0.

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \neq 1$$

## Форм-а Клаузиуса

позв-т рассчитать энтропию вещества при любой заданной температуре.

$$ds = \frac{\delta Q_s}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

$$\int_0^{298} ds = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT =$$

$$s_{298} - s_0 = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT$$

$$s_{298} = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT$$

В закрыт. сист-х критерии равновесия и и осн-и процес-а явл-а другие термодинамич-е функции.

$G = f(p, T)$  - энергия Гиббса (изоб-о изот.)  
пошн

(A)  $F = f(V, T)$  - энергия Гельмгольца  
(изохор-о изотер пошн)

18 конгресс ЮПАК принял

за эн. Гиббса и эн. Гельмгольца  
принял.

$$F = U - TS$$

энергия Гельмгольца

$$G = H - TS = U + PV - TS = F + PV$$

энергия Гиббса

TS - связанная энергия рассеивающаяся  
в виде тепла.

Т.е. G харак-т ту часть энергии  
ком-я может быть превращ-а в работу.

$$G = U + PV - TS$$

профференцируем

$$* dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$dU \leq T dS - S dT$$

$$dG \leq V dp - S dT \Rightarrow G = f(p, T)$$

знак равенства относ-а к  
обратимым процессам  
- < - неравенство - < - к  
необратимым процессам

Пусть в закрытой сист-е находящ-я  
в условиях изотерм-к условий  
происх-т процесс (p, T = const) \*\*

тогда \*\*  $(dG_T)_{p,T} \leq 0$

$$(dG_T)_{p,T} \leq 0 \quad G_T \rightarrow G_{min}$$

из послед-х след-т, что для изотерм-к  
проц-в происх-х в закрытой  
сист-е эн. энергия Гиббса может

существование крит-и равновесия и критерием направ-и.

① Если  $p, T = \text{const}$ ,  $\Delta G < 0$ , то процесс термодинамич-и возможен и протекает самопроизв-о в прямом направлении.

② Если, при  $p, T = \text{const}$ ,  $\Delta G > 0$ , то прямой процесс термодинам-и невозможен, а возм-н термодинам-и обратной, и он прот-т самопроизв.

③ Если, при  $p, T = \text{const}$ ,  $\Delta G = 0$ , то в замк-й сист-е установившееся состояние равновесия.

$$G = \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$$

Абсолютн. знат. энер. Гиббса невозм-о измер-ть и расчит-ть, т.е.  $\Delta G$ .

$G$  также явля-ся термодинамич-й функцией состояния системы.

$$G = f(p, T)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right) dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) dT \quad (1)$$

Для обрат-х процессов  $dG = -SdT + Vdp$  (2)  
сравнивая (1) и (2) можно видеть

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = -S \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right) = V$$

послед-е показ-т, что

$G$  - явля-я термодинамич-й фун-и.

Т.к. посред-м ее произв-х можно в явной форме выраз-ть св-ва сист



Х.А. II  
В.К. ВЗ.

Энергия Гиббса и связь с  
направлением химич. процессов

$$G = H - TS$$

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

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T$$

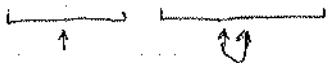
уменьшение энергии Гиббса  
в химической реакции  
при температуре T

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T^\circ$$

-v- для станд. усл.

$$\Delta_r G_T^\circ \cong \Delta_r H_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ \quad (\text{онуча-а завис. от } T)$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ$$



$$S_{298}^\circ$$

справочные данные

↑ - энтальпийное фактор

↑↑ - энтропийный фактор.

Из последних вопросов следует,  
что направление реак-х процессов  
протекает в природе, определя-т  
конкури-т двух против фактор:  
энергетич-о и энтропийного

Это означает, что с одной  
стор-ой сист → в осст. с min E  
наим,

т.е. выдуть тепло (поку энтальп),  
а с другой стороны  
к максим-а в равных усл-х  
макс. степени беспор (увел. энтальп)

Преоблад-е одного из факт. и  
опред-т направ-е процесса.

Рассм. возможные случаи

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

⊖

⊕

① пусть  $\Delta_2 H \geq 0$ , а  $\Delta_2 S > 0$   
(экзотермич. возг. темп.)

- процесс термодинам. возможен при любых  $T$ ,  
и т.к.  $\Delta_2 G < 0$ .

②  $\Delta_2 H < 0$ , и  $\Delta_2 S < 0$

$T = \frac{\Delta_2 H}{\Delta_2 S}$  температура, когда энтроп. и энт. уравниваются,  
или равновес. темп. протек. процесса.

$|\Delta_2 H| > |T \Delta_2 S|$  процесс возможен при низких  $T$

③  $\Delta_2 H > 0$  и  $\Delta_2 S > 0$ .

$|T \Delta_2 S| > |\Delta_2 H|$  процесс возможен при высоких  $T$   
максимальную роль оказывает энтропийный фактор.

Стандартная энергия Гиббса образования вещества

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} (i)$$

расчет  $\Delta_2 G$  для химических процессов



$$\Delta_2 G_{298}^{\circ} = \nu_D \Delta_f G_{298}^{\circ} (D) + \nu_F \Delta_f G_{298}^{\circ} (F) - \nu_A \Delta_f G_{298}^{\circ} (A) - \nu_B \Delta_f G_{298}^{\circ} (B)$$

$\Delta_f G_{298}^{\circ} (i)$  - приведено в справочниках

(стандарт. эн. Гиббса образ-ва)  
- это есть эн. Гиббса реакция образования одного моля вещества из простых веществ при стандартных условиях

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{NH}_3)$$

X.A. V  
20.10.09

$$\frac{1}{2} \nu_{\text{O}_2}^{\circ} + \frac{3}{2} \nu_{\text{H}_2}^{\circ} = 1$$

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} = \Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{NH}_3) - \frac{1}{2} \Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{O}_2) - \frac{3}{2} \Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{H}_2)$$

Эта же энергия тогда будет  
простого веса равна

$$\Delta_f G \quad \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

### Химический потенциал

открытой сист-ы обменива-я и  
массой, и энергией с  
окружающей средой

В качестве критерия осуществл-я  
процесса в таких сист-х  
существует термодинамич-я функ-я  
потенциала и назв-я химический потенциал

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = G_i$$

химич. потенц. функ. велич-ва системы  
равен энтальпии этого моля  
этого вещества, т.е.

парциальной молярной энергии этого

моля вещества  $dG \leq -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$   
для отпр. сист.

Если в отпр. сист-е произ-т изотерм-я  
процесс при том-же давлении

равновесие  $\sum \mu_i dn_i = 0$ , а условием  
уравнения  $\sum \mu_i dn_i = 0$  ( $n_i$  - число молей)

$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \tilde{f}_i$ , где  $\tilde{f}_i$  - функцион-ть  
сист. равновесия (активн-ть) как потенциал

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{a}_i - \quad \tilde{a}_i - \text{активность } i \text{ компонента}$$

иссуха

(безразмерное (относит.) велич. обоз. "tilde")

фугитивность, есть  $f_i = P_i \cdot f$

$P_i$  - давление,  $f$  - коэффициент фугитивности  
(или неидеальное равновесие)

$$a_i = c_i \cdot f$$

где  $c_i$  - концентрация  $i$  компонента (мольная)

$f$  - коэффициент фугитивности для  
вещ-газоподобный  
для идеальных систем  $f=1$ ,  
тогда  $f_i = P_i$ ,  $a_i = c_i$

Тогда 
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{f}_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$

часть

$\mu_i^0$  - стандартный химический потенциал вещества, для реальных систем  $f_i = f$  а  $c = f$   
а для и-х  $P_i = P$   $c = 1$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln X_i \quad (\text{для тех и жидких смес.})$$

Эмпирическая формула

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{избавн. от пер. счет}$$

$\sum \mu_i \nu_i = 0$  - усн. равновесия.

$$\nu_D \mu_D + \nu_F \mu_F - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0$$

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \cdot \ln a_D$$

$$K_a = \frac{a_D^{\nu_D} \cdot a_F^{\nu_F}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} = e^{\left[ (\nu_D \mu_D^0 + \nu_F \mu_F^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0) / RT \right]}$$

при  $T = \text{const}$ , левая часть  $\text{const}$ , ч.л. в  
 уравн. и правая  $\text{const}$  X.II.07

$K_a^0$  - термодинамическая константа  
 равновесия

это есть величина безразмерная,  
 с учетом принятого обозначения:

$$RT \ln K_a^0 = - \sum \mu_i^0 \nu_i$$

\*

\* - эти уравне-я изоб-я  
 законом действующих масс  
 для химического равновесия

Способы выражения констант равновесия

$$\sum \mu_i \nu_i \leq 0$$

X.I. I  
 BX.03

$$-RT \ln K_a^0 = \sum \mu_i^0 \nu_i$$

$$K_a^0 = \frac{\tilde{a}_{\text{пробн D}}^{\nu_D} \cdot \tilde{a}_{\text{пробн F}}^{\nu_F}}{\tilde{a}_{\text{пробн A}}^{\nu_A} \cdot \tilde{a}_{\text{пробн B}}^{\nu_B}}$$

↑ термодинамический способ.



$$a = c \cdot x \quad K_a = \frac{a_{\text{пробн D}}^{\nu_D} \cdot a_{\text{пробн F}}^{\nu_F}}{a_{\text{пробн A}}^{\nu_A} \cdot a_{\text{пробн B}}^{\nu_B}}$$

константа  
 равновесия

$$f = p \cdot x \quad K_f = \frac{f_{\text{пробн D}}^{\nu_D} \cdot f_{\text{пробн F}}^{\nu_F}}{f_{\text{пробн A}}^{\nu_A} \cdot f_{\text{пробн B}}^{\nu_B}}$$

или для

$$K_c = \frac{[D]^{\nu_D} [F]^{\nu_F}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} \quad \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$$

↑ концентрационная

$$K_p = \frac{P_{\text{равн D}}^{\nu_D} \cdot P_{\text{равн F}}^{\nu_F}}{P_{\text{равн A}}^{\nu_A} \cdot P_{\text{равн B}}^{\nu_B}}$$

$$K_x = \frac{X_{\text{равн D}}^{\nu_D} \cdot X_{\text{равн F}}^{\nu_F}}{X_{\text{равн A}}^{\nu_A} \cdot X_{\text{равн B}}^{\nu_B}}$$

мольская доля  $X_i$   
(способ выраже мольных доль)

$$X_{\text{равн D}} = \frac{P_{\text{равн D}}}{P_{\text{равн A}} + P_{\text{равн B}} + P_{\text{равн D}} + P_{\text{равн F}}}$$

$$X_{\text{равн D}} < 1$$

$$P_i = P_{\text{общ}} \cdot X_i$$

↑ мольская доля  $X_i$   $\leftarrow$  константа

$$K_p = K_x \cdot P_{\text{общ}}^{(\nu_D + \nu_F) - (\nu_A + \nu_B)}$$

$$P V = n R T$$

$$P = \frac{n}{V} R T$$

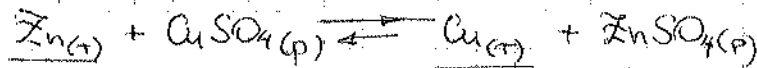
$$P = c R T$$

$$K_p = K_c \cdot (R T)^{(\nu_D + \nu_F) - (\nu_A + \nu_B)}$$

↑ так связано константа равновесия

Если реакция гетерогенная, то в выраже и конст равн  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_x$  не входят  $P$ ,  $c$ ,  $X$  твердых и жидких чистых веществ

Они постоянны, так как  $a = 1$  и поэтому включаются в константу равновесия



$$K_c = \frac{[\text{ZnSO}_4]}{[\text{CuSO}_4]}$$

Вывод:

- 1)  $K_c$  и  $K_p$  постоянны для каждой темп-ы
- 2) в выраже для конст равн-я гетерог-х реакций входят концентр только веществ в жидкой и газовой фазе

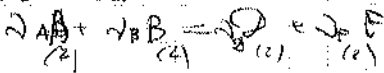
3) Если реак-я сист-а содержит  $\gamma$  х.л.т  
 прещ-о элем А и В, 6 XI. 03  
 и равновесие устанавливается высоко  
 и значение конст-о равнов-я мало

если равн-я реак-я сист-а  
 содержит  $\gamma$  прещ-о элем А и В  
 и устанавливается высоко и значение  
 константы равновесия велико

Катализатор не влияет на  
 смещение к полнее-ю равновесия,  
 он лишь ускоряет время  
 его наступления

Уравнение потерь химической реакции

Это уравнение связывает  $\Delta \Sigma G$   
 с константой химического  
 равновесия



Имеем равновесную реакцию в системе

$$\Delta \Sigma G_T = \Delta \Sigma G_T^0 + RT \ln \frac{P_D^{\nu_D} \cdot P_C^{\nu_C}}{P_A^{\nu_A} \cdot P_B^{\nu_B}}$$

где  $P_i$  — не равновесное  
 парциальное  
 давление элемента.

$$\Delta \Sigma G_T = -RT \ln K_p^0 + RT \ln \frac{P_D^{\nu_D} \cdot P_C^{\nu_C}}{P_A^{\nu_A} \cdot P_B^{\nu_B}}$$

проанализируем это уравнение

① Если  $\frac{P_D^{\nu_D} \cdot P_C^{\nu_C}}{P_A^{\nu_A} \cdot P_B^{\nu_B}} > K_p^0$  — прямой процесс термодинами-  
 чески невозможен,  
 а возможен обратный

② иначе  $\rightarrow$ , процесс термодинамически  
 возможен.

3) Если  $\mu = \mu^0$ , (исходная смесь задана равновесными парциальными давленями)

4) Если выражение по знакам  $\mu$  и  $\mu^0$  бракуется в  $\mu^0$  (во  $\mu$  ставим), то

$$\Delta_r G_T = -RT \ln K_p^0$$

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p^0$$

- стандартное уравнение изотермы

(это возможно, если  $K_i = 1$  для всех  $i$ )

то соотношения позволяет рассчитывать константу равновесия у периодических уравнений.

$$\lg K_p^0 = - \frac{\Delta_r G_T^0}{2.3 RT}, \quad \Delta_r G_T^0 \approx \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$$

Зависимость константы равновесия от температур.

Уравнение вант-Гоффа и уравнение Хиншеля-Розенфельда

ур-е вант-Гоффа позволяет определить влияние температур на константу равновесия, а уравнение Хиншеля-Розенфельда

$$\left( \frac{d \ln K_p^0}{dT} \right)_P = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} \quad \text{ур-е вант-Гоффа в дифференциальной форме}$$

Из урав-я видно: влияние температур вокруг знака температурного эффекта



①  $\Delta_2 H_T^\circ > 0$ ,  $\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} > 0 \rightarrow \uparrow T \rightarrow \uparrow K_p^\circ$

②  $\Delta_2 H_T^\circ < 0$ ,  $\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} < 0 \rightarrow \uparrow T \rightarrow \downarrow K_p^\circ$

е.  $\uparrow T$  будет смещ  $K_p$ , в сторону

③  $\Delta_2 H_T^\circ = 0$  (атермич-а),  $T$ -не влияет на смещение положе-я равновесия

Уравнение изохора:

$\left(\frac{d \ln K_p^\circ}{dT}\right)_V = \frac{\Delta_2 U_T^\circ}{RT^2}$  (закон Вант-Гоффа)

Для расчетов выведен интегральное формул уравнения изобары и изохоры.

$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta_2 H_T^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$

(справедливо: когда интервал изменения  $T$  - небольшим)

$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta_2 U_T^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$

эти ур-я позв-т рассчитать константу равновесия при  $T = T_2$  если известны, если  $K_p^\circ(T_1)$  и  $\Delta_2 H_T^\circ$

или позв-т рассчитать тепловой эффект реакции если известны конст-я равновесия при  $T^\circ$  температурах

Влияние "P" на степ-е полж-я равнов-я:  
 завис-ть от конст-я равн-я  $K_x$  от "P"

опред-я дифф-и уравн-и Планка-ВанЛаара

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial P_{обш}} \right)_T = - \frac{\Delta \gamma_T}{P_{обш}} = - \frac{\Delta V}{RT}$$

$$\Delta \gamma_T = (\gamma_D + \gamma_F) - (\gamma_A + \gamma_B)$$

$$PV = nRT$$

$$\frac{n}{P} = \frac{V}{RT}$$

проанализ-и:

1) если  $\frac{\Delta \gamma_T}{P_{обш}} < 0$ ,  $\frac{\partial \ln K_x}{\partial P_{обш}} < 0$ .

уменьшит  $K_x$ , равн-е  $\rightarrow$  в сторону нек. вел.

2) если  $\Delta \gamma_T > 0$ ,  $\frac{\partial \ln K_x}{\partial P_{обш}} > 0$ ,

т.е. с увел  $P^a$  то  $\uparrow K_x$ ,  
 равн-е  $\rightarrow$  в ст. продуктов

3) если  $\Delta \gamma_T = 0$ , равн-е не выйдет из  
 степ-е равнов-я

Вывод:

Влияние "T" и "P", соотносится  
 с принципом Лешателье Брауна

если на сист-у оказ-ть влияние  
 (в виде измен  $T$ ,  $P$ , то  
 равн-е  $\rightleftharpoons$  в сторону того  
 процесса, который уменьшает  
 велич-ю этого воздействия

Вывод: 1) Если  $P^a \uparrow$ , равн-е  $\rightleftharpoons \downarrow V$   
 реакт-х сист (меньше мол газ-х вел-в)

2) Если  $\Delta T < 0$ , равн.  $\rightleftharpoons$  в сторону эндотермической реакции Х.А. II

3) Если концентр одного или нескольких реаг-в, то равн.  $\rightleftharpoons$  в сторону продуктов

Равновесие смещено вправо (с продуктами)  
 то тогда  $K_{равн} > 1$   
 тогда  $\Delta_r G < 0$ , тогда  $\Delta_r G < 0$

Равновесие смещено влево (с. ИК. Вел)  
 тогда  $K_{равн} < 1$ , тогда  $\Delta_r G > 0$ , и  
 тогда  $\Delta_r G > 0$

### Правило фаз Гиббса - Коновалова

с его помощью описывают, как возможен-е, так и невозможн-е равнов-я

$$F = K - \Phi + n$$

число термодинамич-х степеней свободы или вариативности систем "е"  
 число независ-х комп-в в сист ("к")  
 " - " число фаз ("Ф")  
 " + " число внешних факторов оказ-х влияние ("n")

### Опре шеста фаз:

- ① Твердые тела, как правило сост-т различные фазы
- ② Газы образно сост-т одну фазу
- ③ Жидкости - и так и так

Пример: Бензол - вода 2 фазы  
 " Спирт - вода " 1 фаза

$n$  - число внешних факторов.

$n = 2$  (давление и температура)  
( $n = 1$  для тв. в.

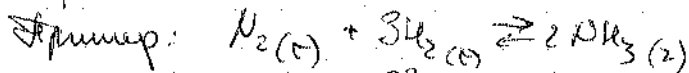
$k$  - число независимых компонентов.

без хим. р.

то  $k =$  число веществ в системе.  
если прот-т хим. р-я, то

$$k = B - y$$

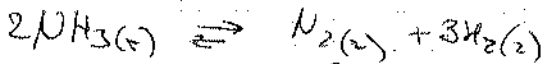
$y$  - число матем. соотнош (урав-ий)  
связ-х равнов-е: концентр и  
нар. давления компо-в



$$K_p = \frac{P_p^2 NH_3}{P_p^1 N_2 \cdot P_p^3 H_2}$$

$$k = 3 - 1 = 2$$

Равн  $N_2$  Равн  $H_2$

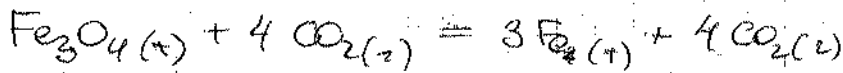


$$K_p = \frac{P_{равн} N_2 \cdot P_{равн}^3 H_2}{P_{равн}^2 NH_3}$$

Равн  $H_2$  + 3 Равн  $N_2$

$$k = 5 - 2 = 3$$

Рассм. по правилу фаз Гиббса след-но  
летер-но сист-е.



$$K_p = \frac{P^4_{равн} CO}{P^4_{равн} CO_2}$$

$$\Phi = 3$$

$$n = 2$$

$$k = 4 - 1 = 3$$

$$c = 3 - 3 + 2 = 2 //$$

система "ж" или "бн" вариантано

если 0 "инвариант" 1 - мов

$C=2$ , означает что в системе  
одновременно можно  
изменить 2 параметра  
одновременно

и при этом их свойства  
остат не изменяются

### Химическая Кинетика

предмет хим. кин.

заним-а изуч-н скоростей и  
механизмов реакций.

Большинство хим. реак. протекает  
через ряд послед-х стадий,  
элементарных реакций.

Эти элем-е реакции  
протекают с различной скоростью

др. протекают с самой высокой  
скоростью (их может быть 1-2 стадия)  
называются лимитирующей  
или скоростью реакции

Эта стадия определяет весь  
процесс.

Знание этой стадии позволяет  
управлять хим. реакцией

либо ускорять или замедлить,  
или изменить, а  
то и обрат. часть использовать.

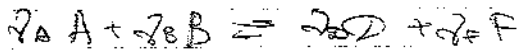
### Химические р-е с точки Зрения кинетики классификация р-е

- 1) по величине скорости
  - а) на мгновенное (зритель)
  - б) с исчезающей малой скоростью (процесс формирования биополимеров)

- 2) по обратимости
  - а) темн. обратимости (противоположнонаправленные)
  - и б) темн. необратимости (прямую, в форме катализа)

- 3) по наличию фаз
  - а) гетерогенное (протек-ю в среде раздел-й на отдельные части физическими границами)
  - б) гомогенное (протекающее в одной среде)

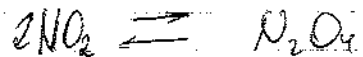
Понятие скорости реакции и её размерность.



скоростью гомог. х. р. кол-во изменяющ-ся в реакции вещ-ва, в единице реакционного объема, в ед. врем

скор. гетер. х. р. - кол-во превращенн-о вещества в единицу времени с единицы поверхности.

скор. х. р. можно варьир-то по любому из кин. параметров реакции, чаще используют темп, концентр. которого рассчитать.



бурый бесцветный



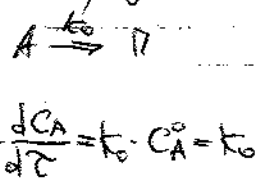
ХИТ  
20  
13.XI.03

Опр молекулярность реакции - число молекул, принимающих участие в элем. стад-ии  $\neq 0, \infty$   
 $k$  - конст. скорости = темп  $k$ ,  $C_A^0 \cdot C_B^0 = 1$ .

Мат. зависимость между  $W$  и  $C$  - кинемат.-е зр-е. Для неизм. уст. жн-ко.

Элементарная реакция.

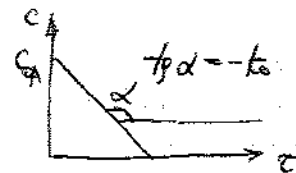
0 порядок



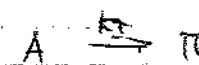
$C_B$  - избыток

$C_A$  - израс-о.  
 $C_A = C_A^0 - k_0 \tau$

$\tau_{1/2}$  - время нарастания  
 - время за которое превр-а 1/2 вещ-ва.  
 $= \frac{C_A^0}{2k_0}$



I



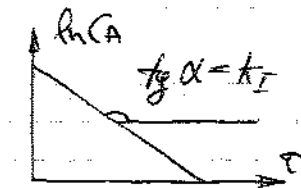
$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A$$

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - e^{-k_1 \tau})$$

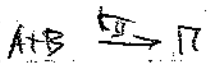
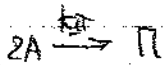
$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 \tau$$

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - k_1 \tau$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$



II



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B =$$

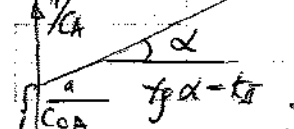
$$= k_2 C_A (C_{B0} - C_{A0} + C_A)$$

$$\ln \frac{C_{A0}(C_{B0} - C_{A0} + C_A)}{C_{A0} \cdot C_A} = k_2 \tau (C_{B0} - C_{A0})$$

$$= k_2 \tau (C_{B0} - C_{A0})$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A^2$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k_2 \tau$$



$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{A0} k_2}$$

Влияние T на скорость р-и.

1884 Вант Гофф  
 Jm ↑ T на каждые 10° скорость бол-инста  
 P-ии ↑ в 2/4 раза  
 $k = 2 \div 4$  - температур. коэффициент  
 $\frac{W_{T+10}}{W_T} = \gamma$ ,  $W_{T_2} = W_{T_1} \cdot \frac{T_2 - T_1}{10}$ ,  $\frac{W_{T+10}}{W_T} = \gamma^n$

↑ для T до 100°C  
и сред-х значений EA = 40-400 кДж/моль

Более строгим явл-ся ур-е Аррениуса  
к-ое связывает const с t

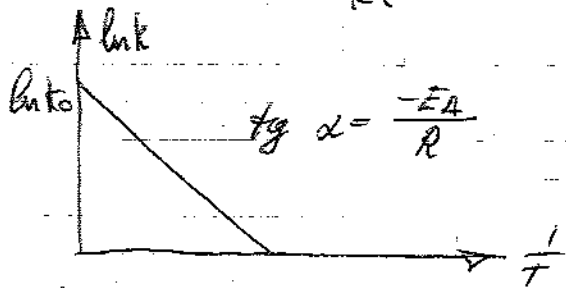
$$k = k_0 \cdot e^{-EA/RT}, \quad t - \text{const}$$

EA - охватывает или эфф.

- барьер, к-ый должен преодолеть  
статив-ся частица; и каждая  
р-я своё значение тем EA  
мень ↓ k

k<sub>0</sub> еще k при EA=0

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{EA}{RT}$$



$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\tau_{1/2,1}}{\tau_{1/2,2}}$$

### Теория элементарных реакций.

≡ 2. = активная столкновения (ТАС)  
активированного комплексы  
или переходного состояния

$$k = p \cdot z \cdot c \cdot \frac{E}{RT}, \quad E - \text{истинное } E$$

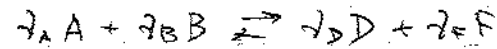
$$EA = E + \frac{1}{2} R$$

$$EA \approx E$$

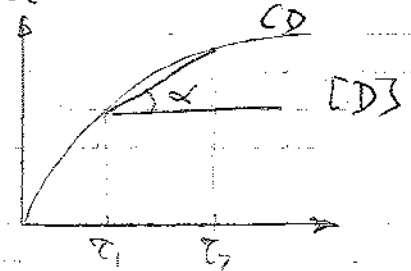
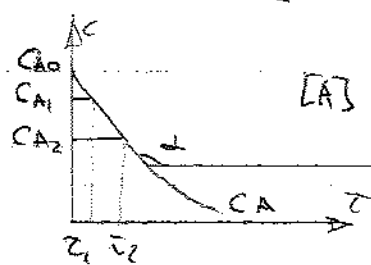
z - число всех столкновений  
в 1 времени в 1 объеме  
p - стерический фактор

XII  
13.XI.03

Понятие скорости и её размерность.



$$W = \tau \left[ \begin{array}{l} \text{гом} \\ \text{гетер} \end{array} \frac{\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}}{\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}} \right]$$



$$W_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta h}{V \tau} = \pm \tau \alpha$$

$$W_{\text{гет}} = \frac{\Delta h}{S \tau} = \frac{\Delta C_S}{\tau}$$

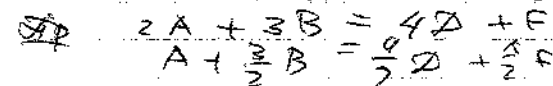
Зависимость C от tau называется кинетической  
кривой.

Cp W меняется во времени, т.к.  
меняется alpha.

Опр. Усредненная или средняя скорость -  
скорость в какой-то момент  
времени = lim\_{delta tau -> 0} delta C / delta tau

$$W = \pm \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \tau \beta, \quad \beta - \text{угло касательной}$$

Усредненная скорость меняется во времени.  
В начале она = касательная



$$-\frac{dCA}{dt} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{CB}{dt} = +\frac{4}{2} \frac{dCD}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{CE}{dt}$$

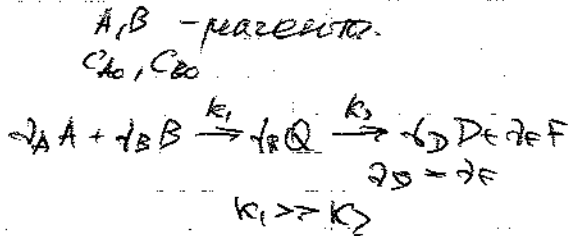
Все из этого опр-ние C и W - кинетические  
хим-физические.

Решить можно: р-цию останавливают  
(купили резкого охлаждения, разбавлением)

всегда катализатора), определяют проф,  
анализируют

В деу-и имеет W сар-юнк по

- а) изм-и р в закратки сосуд (длн r)
  - б) изм-и оптического вращения.
  - в) изм-и электропроводность (для р-ов)
- 2) если продукт поглощает изм, то  
попытайся спектровый (в уф, инфр,  
видимом диапазоне)  
Фр. Фредом кителн схему.



Основная факторы  
влияющие W

1. Природа реагентов
2. С реагента
3. равнения (длн r)
4. T
5. наличие катализаторов/ингибиторов
6. S пов-и раздла раздла фаз

3-й действ масса Гундберга Васле

Истинной W элем. реакции при T = const  
пропор-а произв-то C реагентов в  
степ-х равных стехиометрич-и коэф-и

Опр. Элем-я реакция - р-я, протекающая в 1 стадии

$$W \sim C_A^{m_A} \cdot C_B^{n_B}$$

$$W = k C_A^m C_B^n$$

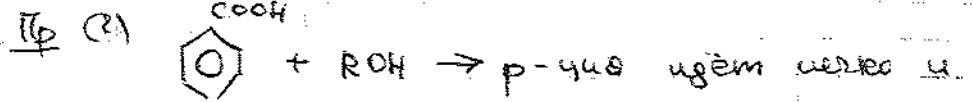
A + B = общий порядок реакции

$$W = k C_A^m C_B^n$$

m + n = общий порядок

m и n находят экспериментально.  
Порядок может быть дробным, "н", "в"  
Проблема в нек. лимити и стадий с разн-и  
порядком

X.A.II  
13.11.03



больш р учитывает угол активнок  
столкновения с надлежащей ориентацией

Теория Активированного Комплекса.

Одн изред-  
продукты получают, если  
образуется промежуточная  
конфигурация - активированной  
комплекс, к-ая состоит  
из атомов иск в-в, старые  
связи не полностью разрушились,  
а новые не успели полностью  
образоваться.

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}}$$

$k_B$  - постоянная Больцмана  
 $\Delta S^\ddagger$  - стандартное изменение  
в р-ции образования  
 $\Delta U^\ddagger$  актив. комплекса.

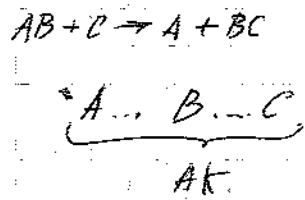
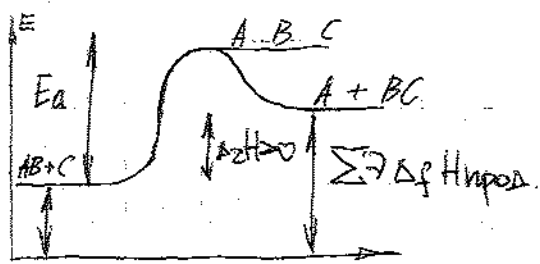
X.A.II  
20.11.03

Т.к. продукт образ-и Акм. Компл.  
проблема - T изм-е равен  
меньше атом-и разл-е  
⇒ изм. потенц. энер. сист.

Теория Акм. комп.  
Эта изм-я пов-т в виде  
энерг-х диаграм (показат в  
завесе потенц. эн. или разл-е  
энер. сист, от расст между ними)  
коэф-и или путем реакци  
издав рас-е между ними

Энергет-я диаграм -  
Энтальпий (энергит-я) комплекс





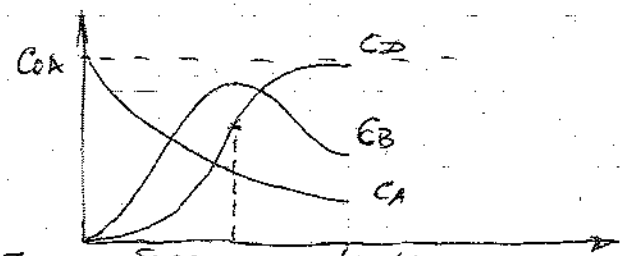
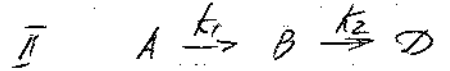
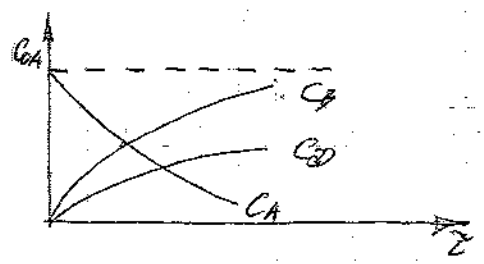
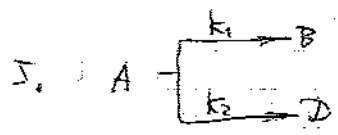
$\Sigma \Delta H_{исп}$   
 координата или путь реакции

тепловой эффект реакции  $\Delta_r H = \Sigma \Delta_f H_{прод} - \Sigma \Delta_f H_{исп}$

Скорость реакции

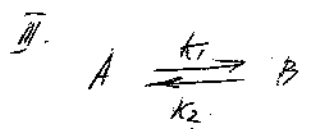
Развит-м

- 1) параллельные реакции
- 2) последовательные (консекutiveные)
- 3) обратимые (противоположнонаправленные или двухсторонние)

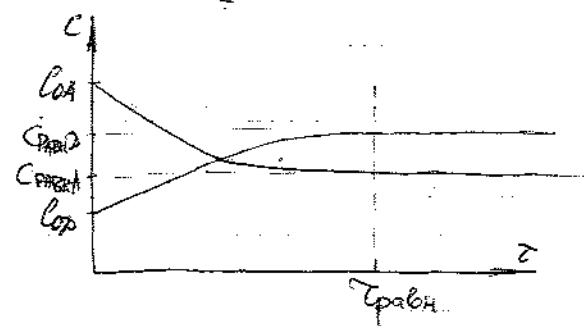


максим. совпадает на C<sub>B</sub>

чем больше  $k_2/k_1$  тем больше  $\rightarrow$  макс р-я ближе к началу и наоборот



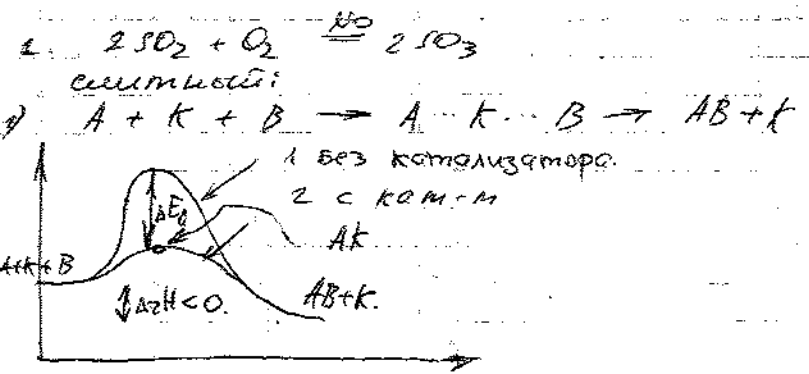
X.II  
10.II.03



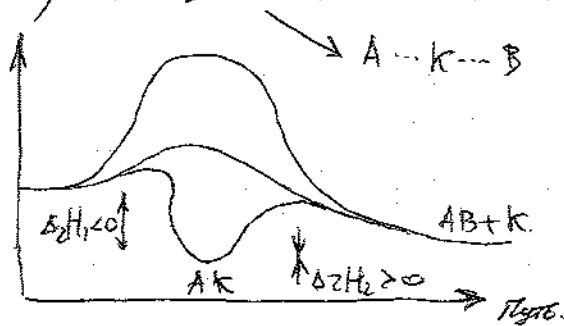
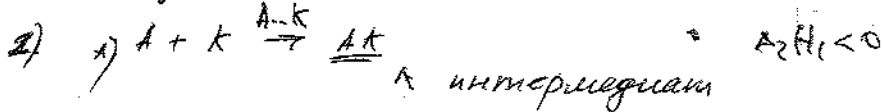
Катализ

наз-т процесс изменения скорости реакции катализатор не расходуется в ходе реакции сущность каталитического действия:

катализатор взаимодействует с одним или неск. реаг-ми с образ-ми или-х соединений (интермедиатов) это повышает степень компенсации и понижает энерг. актив. Компенс-я энерг-и неск-и для разр-я или-х связей в мол-х реаг-в может осуществлят. Стадия ионн. и гомогенный катализ мекан.



стадийный



процес-е сор-я могут наход-я в равнов-и с исход-веществами, такие процес сор-я из-т веществами катализ-а если процес сор-я не наход-я в равнов-и, то их позвол-т вых-я. Вант-Гоффа.

Гетерогенный катализ

мех-из более силен, р-я в этом случ-е прот-т на гран. разд-фа (г/ф) поэтому актив. кат-а сильно зависит от размера и сор-я его поверх-и, поэтому опреде-я способом приготавли-я кат-а.

катализ-и актив-й явл-я не все пов-ть катализ-а, а некое её участк, макс позвол-е активност-и центри

При этом для различных реак-и, катализ-и актив-им явл-я различ-е участ-и катализ-а.

1529646291  
89  
179052646291

одно и то же вещество, является ядром не для всех реакций драм-х на кат-е.

КА III  
20.11.03

действ. параметров, изм. T, и др. внешних факторов.

Влияет на число и характер реак-и изучаемая тем-са катализ-а, каталитическая активность

Актив-им центрами явл-я возмущ-е, вершины, ребра кристал-х крист, т.к. именно в них наблюдаю-я не насыщенность вакантисета

Одновременно катализ-а явл-я с адсорбцией на актив-к центрах и их дезактивация

основными стад-ми гет-катализ-а явл-я:  
 1) диффузия реагентов к поверх-и катализ-а  
 2) адсорбция всех или некотор-х реаг-в, на актив-центрах катализ-а

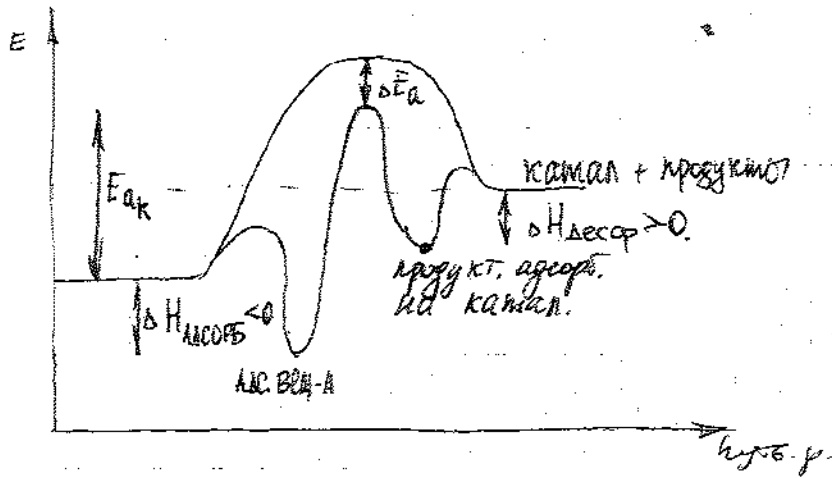
3) химиз-я р-я между реагентами на поверх-и катализ-а

4) Десорбция образован-я продуктов реак-и с поверх-и катализ-а

5) Диффузия-продуктов реак-и в объем

Катализ-и действ. поверх-и в случае гет-катализ-а явл-яся к двум факт-ам, увелич-е концентр-а реаг-в на границе раздела фаз и активирование адсорбирован-х молекул реагентов.

На энерг. диагр-е показ-а стадии 2, 3 и 4.



при адсорбции вещества происходит выделение энергии

Адсорбция - концентрирование (существование) вещ-ва на поверхности раздела фаз

но вещ-ва с возд-м Е взаимодейств.

- 1) физич. адсорб (происх при низк Т, энергии связей-а малы, адсорб-е молек-ов не мен-т своего строен
- 2) актив. адсорб (в случае зем. кам-ге) энергии возд-а больше, и адсорб-е част-а измеш-т свое строение
- 3) хемисорбция (возд-а большое кр-е Е, и адсорб. част-а велика-т в хим. реак-ию с пов-ю адсорбента.

адсорбент - вещ-во на котором адсорбируется другое вещество.

В случ. зем кам. больш. роль играет адсорб

М. П.  
20. 11. 03

Основн. полож. теории адсорбции Ленгмюра

адсорбент - адсорбируемое вещ-во на кам-ге в объеме соприкасая кам-а фазот  
адсорбим - адсорбируемое вещ-во на кам-ге на пов-ю и.

поверх.

- 1) на пов-ю адсорбента имеются огранич. число адсорбционных центров (на е участок на котором прои
- 2) на кам-ге адсорб. центры адсорбируются влишь 1 молек. адсорбата
- 3) все адсорб. центры одинаковы
- 4) адсорб-е молек не взаимодейств друг на друга
- 5) адсорб-е молекулы на кам-ге в равн. равн с молек-ми адсорбата.

Адсорбция характ-а степенною зависимость пов-ю и в предельн-и соотн. число адсорб. молек пов-ю к их общему числу на зем пов

Скорость адсорб. предельн. числу свобод-х адсорб-х центров и концентрац-и газа.

по этому

$$V_{\text{адс}} \sim C(1-\theta)$$

$$V_{\text{адс}} = kC(1-\theta)$$

Скорость десорб-а пренос. тепло  $\theta$   $\times$   
 десорб-а  $\rightarrow$  центроб.

$$W_{des} \sim \theta$$

$$W_{des} = k_2 \cdot \theta$$

$$W_{ads} = W_{des} \Rightarrow \theta = \frac{k_1 c}{k_2 + k_1 c} = \frac{\frac{k_1}{k_2} c}{1 + \frac{k_1}{k_2} c}$$

$$b = \frac{k_1}{k_2}$$

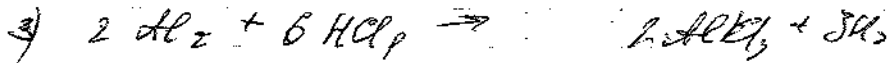
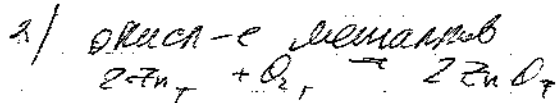
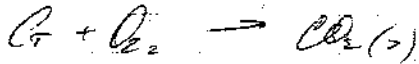
$$\theta = \frac{bc}{1+bc}$$

уравнение  
димерной  
ленгмюра

Особенности протек-я  
неоднородных гетерог-х процессов

гетерог. реакц-ия на  $m \times n$  и  $m \times \infty$   
внутри зерна:

1) твердые вещества



4) процессы протек на пов. кам.

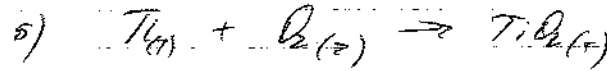
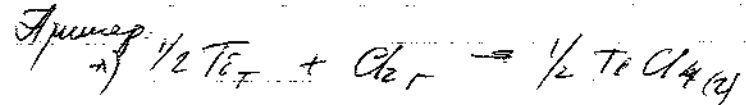
5) разлит. фаз процессы  
кристалл. решетк между и разлит.  
окисл. внут. зерна

Особен. гет. процессов эв-я  $\rightarrow$   
завис-ть протек-я от размера и сост-я  
гран. фаз и фаз, а также от  
скорости их относит-о движения.

Все гетерог-е процессы как правило  
являются стационар.

Они могут протекать  $\rightarrow$  с увелич-ем поверх.  
 $\rightarrow$  с увелич-ем поверх.

Х.А.И. 20. XI.03



У гетер. процесса наблюда-я след-е стадии.

- 1 диффузия
- 2 десорбция  $O_2$  и  $T_2$
- 3 хим. реакция
- 4 десорбция продуктов с поверх.
- 5 диффузия продуктов в объем

Общая скорость гет. процесса

$$W_{общ} = W_{диф} + W_{к.р.}$$

Если  $W_{диф} \gg W_{к.р.}$ , говорят  
р-я пр-т в кинетич-х условиях,

лимит-я стадией явл. стадия к.р.  
и гетерог-я процесс описыв-я  
законами химической кинетики.

Если  $W_{диф} \ll W_{к.р.}$ , говорят  
р-я пр-т в диффуз-нх условиях  
лимит-я стадией явл. стадия  
диффузии.

$$W_{общ} = W_{диф}$$

гетерог. процесс описыв-я в этом случ.

закон. Рико

масса вы-а  $\Delta m$  перенесенного  
 путем диф. в направ-и жидк. осск  
 через порист. в этом напр. мембрану  
 за время  $\Delta t$ , пропорционально  
 площади  $S$  площади, времени  $\Delta t$  и  
 градиенту концентрации  $\frac{dc}{dx}$  этого  
 направления

$$\Delta m \sim \frac{dc}{dx} \cdot S \cdot \Delta t$$

$$\Delta m = -D \frac{dc}{dx} \cdot S \cdot \Delta t$$

$\uparrow$  коэффициент диффузии

поск-я  $\frac{dc}{dx} < 0$ , то становится меньше.

$$\text{или } \frac{\Delta m}{\Delta t} = W_{\text{диф}} = -D \frac{dc}{dx}$$

коэф. диф. зависит от природы газифиц. в-а,  
 через  $a$  мембрану  
 $\uparrow$  с ростом  $T$ , но  
 уравнению аналогич. урав. Френшуса.

Активизация диффузионн. процесса  
 в пор-х  $4 \sim 16$  кВ/кв.см.

Зависит концентр. от времени  
 для фиксир. сеч. участка. 2-н. Фика.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

На скорости интерфазных процессов  
 существенные влиян. оказывают  
 скорости движения фаз, но это не  
 важно, интерф. процесс происходит  
 в потоке. Различ-т след-е  
 выст. движ-е не равно

Ламинарный-поток  
 параллельной струи

Турбулентной - движением

поток с завихрениями.  
 (толщина фаз. слоя еще меньше)

Раствора

Если 2 вы-ва приведены в контакт-е ро ХЛ. I  
27.XI.03

1. новое вещество в этом случае  
 крат-т хим. реак
2. теплоем-ю фазовую-ю осск-я  
 в этом след-е краск-т  
 сир-е разв
3. неоднородн-ю температур. осск-ю-  
 (дискретные осск-ю)

дискр-е осск-ю осск-т из дискр-ой фазы,  
 то это распределяется,  
 и дисперсионной средой, то в тещи  
 распределяется.

капельки воды-дисперс-я фазы,  
 воздух дискр-я осск-я.

В ЗАВ-и от РАЗМ-в дискр-ой фазы:

- а) микро сеч. осск-ю  
 - тачт-а дискр-ой фазы  
 наблюд-а в микроскоп.
- б) ультра микро размер-е  
 - тачт-а наблюд-а в ультра микроскоп.

дискр-е осск-я харак-а (и уд. поверх-е  
 - площадь всего раздел. фаз)

присов - я на су. массы или объема

(2) харак-а степению дисперсности

$D = \frac{1}{a}$ , а - размер частиц (для сфер а - диаметр)

1) грубо дисперсного  $a = 10^{-5} - 10^{-3}$  м.

2) высоко дисперсного  $a = 10^{-7} - 10^{-9}$  м (коллоидно дисперсного)

возникают растворы истинные и коллоидные.

У истинных растворов размер частиц, близки к размерам молекул.

У коллоидных больше.

раствор - однородная равнов-я сист-я из двух и неск-х комп-ов, комп-я дисперсная дисперсия б (энт. тела) б рез-те взаим-я всех ее частей за всех возможных типов взаим-я.

раств-я могут в 3х агрег-х состоя-ю. 1) газообразном (газовые смеси, которые существуют только при  $T_k$  и  $P_c$ ).

2) жидкие растворы (пример: морская вода)

3) твердые растворы (пример: раствор водорода в металлах р-р водн в цеолитах (прир-е алюмосиликатов))

### Растворимость и растворенное ве-во.

XI II  
27. XI. 07

с точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны, поэтому полагая р-ритель а раств-е ве-во - равнов-я.

ве-во присут-ет в р-ре обогато поэт-е растворителями.

Если одна ве-во жидкость, а другая или твердая или газ, то раств-е энт-н, жидкость, также если в меньшем кол-ве.

раств-е энт-н по ве-во агрег-е состо-е которого не меняется с измен-ем сост. раств

состо-е раствора опре-а 3 параметрами: температурой (T), давлением (P), концент-цией (C)

### Способы выраж-я концентрации

Σ - доли/массовые, мольные, обьемные

⊖ - постротности илже, D относ-я к раств-н.

$\omega = \frac{m}{m + M_{p-я}} = \frac{m}{m + m_c}$

$\varphi = \frac{V}{V + V_{p-я}} = \frac{V}{V + V_c}$

$X = \frac{n}{n + n_{p-я}} = \frac{n}{n + n_c}$

Пример 3% р-р по массе  
 значит, что в 100 г раствора содержится  
 растворенного вещества.

II Молярная концентрация (молярность)

$$C = \frac{m}{M \cdot V_{ра}} = \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right] = \frac{P}{V_{ра}} \quad [M]$$

число молей вещества, содержащихся  
 в одном литре раствора.

с.г - деци литр, с.дл - децилитр, мм

III Молярная концентрация

$$C_m = \frac{m}{g_{ра}} = \frac{m}{m_{ра}} = \frac{m}{m_{ра}} \cdot 1000 \quad \left[ \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right]$$

g - масса растворителя

- число молей растворенного вещества  
 приходится на 1 кг растворителя

IV нормальная концентрация  
 (нормальность)

$$C_{эв} = \frac{m_{эв}}{V_{ра}} = \frac{m}{M_{эв} \cdot V_{ра}} \left[ \frac{\text{моль экв}}{\text{л}} \right] = N$$

молярная масса эквивалента вещества.

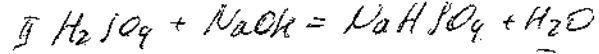
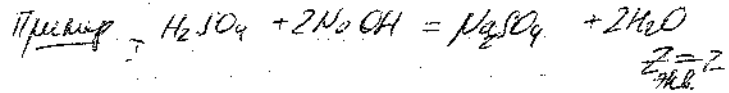
число молей эквивалентов вещества,  
 содержащихся в одном литре раствора.

$$M_{эв} = M \cdot f_{эв} \quad f_{эв} = \frac{1}{z_{эв}}$$

↑  
 фактор эквивалентности

$$M_{эв} = \frac{M}{z_{эв}}$$

число эквивалентов



I  $M_{эв}(NaOH) = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль}$ ,  $z_{NaOH} = 1$

I  $M_{эв}(H_2SO_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}$

V коэффициент растворимости.

используют для харак-ки насыщ-х растворов  
 - это кол-во граммов вещества  
 образующие насыщенную р-р  
 в 100 г растворителя при  
 данной T

насыщ-и раст-и насыщ-а р-р  
 содержит наибольшее кол-во вещества,  
 которое может раствориться  
 при данной T,  
 в противном случае нерастворивается  
 лишнее вещество

Физикохимические процессы  
 происходящие при образ-ии раствора  
 из отдельных р-р-ов

процессы р-ра веществ связаны:  
 1) с разрывом межатомных связей

и растворениями вещества,  
 что требует затраты энергии.

2) с установкой или полным разрывом  
 связей у молекул растворителя.

$\Delta H_{разр} > 0$        $\Delta H_{разр} < 0$   
 эндотермич.      экзотермич.

3) образ-е новых связей между  
 частицами р-ра инак-е вод-а  
 и растворит-а или инак-е

маж ас-и пусу-е сольватации  
 если р-ль вода, то гидратацией.

$$\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$$

$$\Delta H_{\text{р-я}} = \Delta H_{\text{разрва}} + \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

связи      с. в.  
р-т-го      гидр.  
в-а

$$\Delta H_{\text{акт-я}} \geq 0$$

$$\Delta H_{\text{р-я}} < 0$$

В рез-те изм-я струк-и при пер-е из  
 гид-сво сист-а в р-р, а также в  
 р-з-те процес-х при этом взаим-и  
 умень-а элект-ва сист-а  
 на это укаж-т теплоты и энтальпия  
 эффектор при-растворен.

Пример:  $1 \text{ моль } \text{H}_2\text{O} + 1 \text{ моль } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{ л} = 1,93 \text{ л}$  р-ра  
 СВЯЗНО

образованием водородных связей,  
 между H-группо спирта и воды

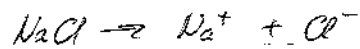
Если обр-я р-ра идет-т с  $\Delta_2 H > 0$   
 то  $\Delta_2 G = \Delta_2 H - T \Delta_2 S$

Условием растворения служит  
 $\Delta_2 S > 0$

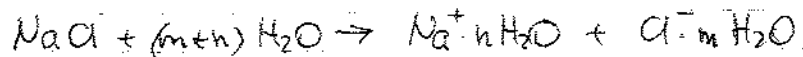
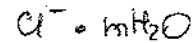
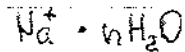
это значит, что энтрония р-ра  
 больше сумм энтроний р-тента  
 и раствор-го вещества

Если  $\Delta_2 H < 0$ , то возможно  $\Delta_2 S \geq 0$

Первый ( $\Delta_2 S > 0$ ) вероятнее, но  
 практике чаще встречается 2 ( $\Delta_2 S < 0$ ).



Х.Т  
 Я.И.03



При смешении жидкостей  
 мол-от кот-х неполярны,  
 и схожи между собой  
 по структуре... а прир. Х.С,  
 мем-е эффектор  $\neq 0$  или есть.

бензол + толуол - 1 л

Если смеш-е бенз-в сопровождается  
 хаотиз-м раси-м бензе-в  
 то теплота смешения = 0,  
 а энтрония мем-а только  
 за счет смешения.

смеси в процесит обр-я кот-х  
 мем-е и энтрония эфф-т  
 от-т. может  
 увели-им при увелич-и р-им

Если в кри-а обр-я  
 возрастание энтронии.

Опис-е обр-я раси-в  
 по правилу Фоз Гибса-Конволова

парам-в (параметр ос)  
 равнов  $T, P, C$

Ф-м 3<sup>ч</sup> сужая!  
 1) методом рас-ль.  
 $\phi = 2$   
 $t = 1$   
 $c = t - \phi + 2 = 1$





это означает, что между параметрами системы существует зависимость...

$$P = f(T)$$

2) раствор

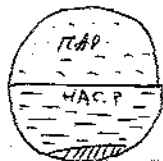
$$k=2, \quad \phi=2, \\ c=2$$



сист-а имеет 2 степени свободы, поэтому давление насыщенного пара, будет функцией 2-х параметров.

$$P = f(T, c)$$

3) насыщенный р-р  
 $\phi=3$   
 $k=2$   
 $c=1$



между паром и раствором в этом случае устанавливаются следующие фазы (или зависимости)

$$P = f(T) \\ c = f(T)$$

Коллигативные свойства растворов.

сюда относятся:

- 1.) относительное понижение давления пара растворителя над р-ром
- 2.) повышение  $T$  кипения р-ра по сравнению с  $T$  кип-я чистого р-ителя
- 3.) пониж.  $T$  замерз-я р-ра по сравнению с  $T$  замерз-я чистого р-ра.
- а) осмотическое давление.

Коллигат-ивные они наз-я во molec, это зависит от прир-а р-ля, но не зависит от свойств самого раств-екого вещества

Закон Рауля и его след-я.

XI. V  
 24.11.03

иссл-я р-ра не электролитов путем разбавления т.к. они по своим св-вам близки к идеальным р-м.

1-й з-н Рауля

относ-е пониже-е давления насыщ. пара над р-ром, по сравнению с чистым р-лем прямо пропор-о мольной доле раство-ного вещества.

$P_0$  - давление насыщ. пара над чист. раст-лем  
 $P$  - давл. над р-м

$n_0$  - число молей раст-о в чист. в-ве  
 $n$  - число молей раст-теля

59

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = X = \frac{n}{n_0 + n}$$

абсол. пониж. н. пара

$$\frac{P_0}{P_0 - P} = \frac{n}{n_0 + n}$$

$$\frac{\Delta P}{P + \Delta P} = \frac{n}{n_0 + n} \Rightarrow \frac{P + \Delta P}{\Delta P} = \frac{n_0 + n}{n}$$

$$\Rightarrow \frac{P}{\Delta P} = \frac{n_0}{n}$$

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{n}{n_0}$$

след-м след-я давл. пара над раст-м. Явл-я то, что р-ра кипят при более высокой температуре и замерзают при более низкой температуре, чем чист. раст-о.

1<sup>е</sup> след новаш. Т кип-я раст-ра по сраб-ю, с учетом растворителя пропорционально концентрации в-ва.

$$\Delta t_{кип} \sim C_m$$

$$\Delta t_{кип} = E \cdot C_m$$

$$\Delta t_{кип} = E \frac{m}{M_{гвг}} \cdot 1000.$$

E — эбулескопическая постоянная растворителя.

- новаш-е Т кипения одномолекулярного раствора

$$\Delta t_{кип} = t_{кип} \text{ P-ра} - t_{кип} \text{ P-лр}$$

2<sup>е</sup> след понижение температуры замерзания р-ра по сраб-ю с учетом р-лем пропорционально концентрации в-ва.

$$\Delta t_{зам} \approx C_m$$

$$\Delta t_{зам} = k C_m$$

$$\Delta t_{зам} = k \frac{m}{M_{гвг}} \cdot 1000$$

k — криоскопическая постоянная растворителя  
численно равна T понижения температуры замерзания одномолекулярного р-ра

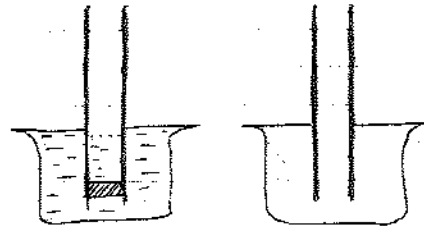
$$\Delta t_{зам} = \Delta t_{зам} \text{ P-лр} - \Delta t_{зам} \text{ P-ра}$$

Осмоз — процесс самопроизвольного перехода р-ла в р-р через полупроницаемую перегородку называют осмосом

XI VI  
27.XI.03

это процесс односторонней диффузии раств-я

полупроницаемая перегородка или мембрана животного и растительного происхождения.  
например пергамент, целлофан



50

равновесное явление р-ра (гидростатическое равновесие столба жидкости Ph) при этом диффузия р-ла через перегородку поставляет осмотическим р-ом

Для раз-к р-ов Ван-Гофф показал, что осмотическое давление  $\pi = CRT$  зависит от прир-а р-ла и р-ра

т.е. осмотическое давление раз-к р-р численно равно тому р-лем, которое оказало бы раств-е в-во если оно бы при T замедлено осмосом р-ра.

XI I  
4.XI.03

Электролиты

элект-м из-ся сист-ма содер-е положительных и отриц-е зар-е частица и веществ-а независимо от внешних

Электриз и магнит-а поля

Стр-е Э. происходит при плавлении ионных кристаллов.

1) при растворении ионных кристаллов, с образ-к сольватир-к ионов.

2) при растворении полярных молекул, по действию полярных молекул растворителя, происходит диссоциация - распад на ионы и образ-я р-ро электролита.

Растворы электролитов являются проводниками (1° - 2° рифа (ионами проводника))

Слабые электролиты.

- теория электролитической диссоциации Арениуса.

1) При растворении р-го в-ва в р-ро они распада на ионы. Процесс распада назыв-т ионизацией или диссоциацией



2) Диссоциация подверг-ся по в-ва в-ва, а лишь его часть, поэтому полярный электролит харак-т степенью диссоциации  $\alpha = \frac{C_{\text{ион}}}{C_{\text{в-ва}}} \cdot 100\%$

где  $C_{\text{ион}}$  - количественная концентрация,  $C_{\text{в-ва}}$  - концентр-я диссоциировавшей части вещества.

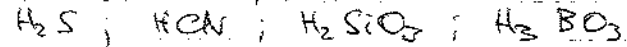
В зависимости от ст-и диссоциации, электролиты условно подразд-т на а) сильные б) средней силе в) слабые электролиты

Для АК  $\alpha > 30\%$  - сильн.  
 $5 < \alpha < 30\%$  - сред. сильн.  
 $\alpha < 5\%$  - слаб.

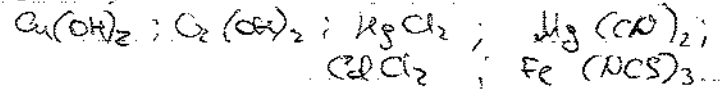
XI  
4.11.03

Более строго деление по силе харак-т по количеству диссоциирующ.

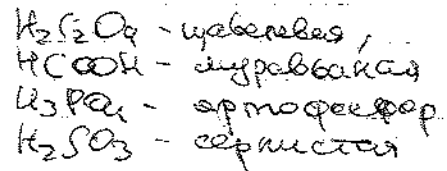
Слабые электролиты:



Средние



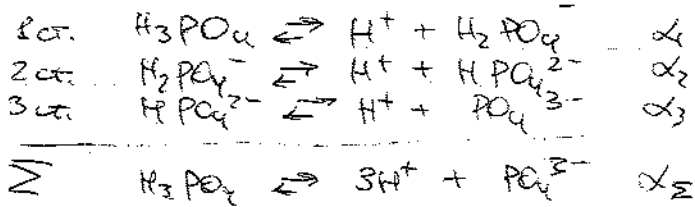
Средние:



Сильные:

почти все соли, ионные неорганические F-то ( $\text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}, \text{H}_2\text{SO}_4$ ); гидроксида щелочных и щелочно-земельных ( $\text{CaI}_2 \dots$ )

3) Процесс диссоциации - ступенчатый.



Каждая ступень характеризуется своей степенью диссоциации

Преимущественно диссоциация идет по первой ступени:  $\alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$   
 $\alpha = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \dots \alpha_n$

4) Между конъюгированными молекулами и образуются комплексы (образ-а) установившаяся динамическое равновесие.

характеризуемое константой равновесия, которая в случае диссоциации используется константой диссоциации.

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$K_{a\Sigma} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} \quad ; \quad K_{a\Sigma} = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}$$

$$\frac{K_{a2}}{K_{a1}} \approx 10^5$$

Если по  $K_{a1} > 0.1$  сильный электролит  
 $K_{a1} < 0.01$  - слабый - "

Чем  $\downarrow K_{a}$  - тем слабее электролит.

Степень диссоциации является основн-й величиной и поведение электролита зависит

а) от строения молекулы р-а в-ва и кр-ра связи в них

б) от природы раствор-я и его диэлектрич. показ.

в) от Т

г) от концентрации.

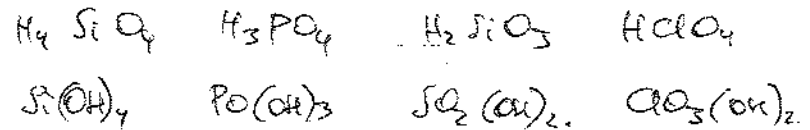
а.и.р. р-р  $\alpha$ .

HF	0.2
HCl	0.92
HBr	0.95
HJ	0.98

На образ-я едн-к дисперг-а-х  $\alpha < 0$   
 кон-т след-н образ-м:  
 зате-т в виде  $\Sigma O_m(OH)_n$

Сила кислоты слабо зависит от значения числа n, и очень сильно от з-а 1-а 2-а М.

а) при этом  $\uparrow M$  и  $\downarrow n$ , тем сильн. кислота



$m=0$	$n=4$	$m=1$	$n=3$	$m=2$	$n=2$	$m=3$	$n=1$
	$2 \cdot 10^{-10}$		$7.5 \cdot 10^{-3}$		$10^3$		$10$

62

1/3 Раств-те по бор  $HClO_3, HClO, HClO_2$   
 силе.

а) Чем  $\uparrow$  сила-я кислот-я раствор-я, тем  $\uparrow$  ст. диссоциации.

б)  $\downarrow$  - возрастает с  $\uparrow T$ , т.е. процес. диссоциации эндотермический.

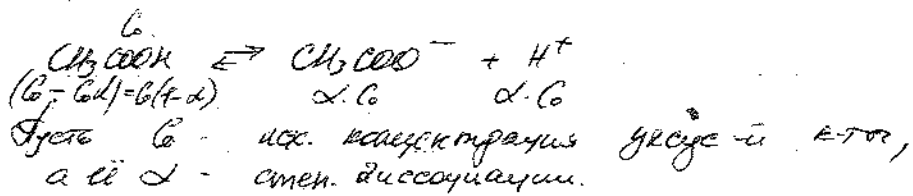
в)  $\alpha$  - возрастает с  $\uparrow$  разбавления (разведение) - т.е. уменьш. конц-и вещества

С-концен  $\frac{1}{c}$  разбавления.

Зависит-те  $\alpha$  от развед-я, устанавливая закон разбавления Оствальда:

С увелич. разбавления вещества, степень диссоциации электролита возрастает.

$$K_a = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} \quad \left( \alpha \ll 1 \right)$$



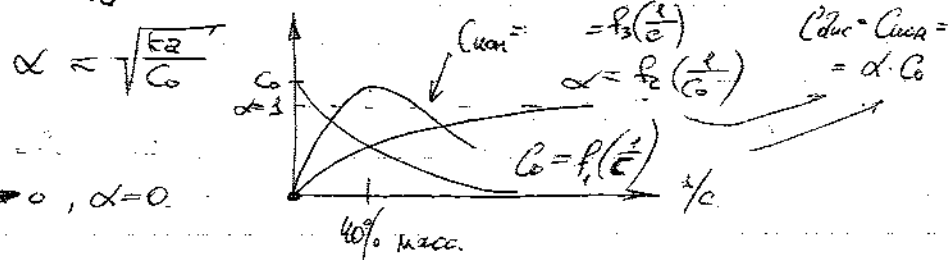
$$C_{\text{дис}} = \alpha \cdot C_0$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha C_0 \alpha C_0}{(1-\alpha) C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{1-\alpha}$$

или  $\frac{1}{C_0} \cdot K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$

Для очень слабых электролитов,  
можно пользоваться  
приближен. з-н разг-я Оствальда...

$$\frac{C_0}{K_a} \gg 100 \Rightarrow K_a \approx \alpha^2 C_0$$



$$\frac{1}{C_0} \rightarrow 0, \alpha = 0$$

Коэффициент диссоциации:  
коэффициент увеличения числа частиц,  
Ван-Гоффа (не тем-а),  
Изотонический  $\bar{i}$

З-н Рауля и след, з-н Ван-Гоффа (акт-е ж-ва)

$$P_{\text{осм}} = \pi = CRT$$

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{n}{n_0} \quad \text{з-н Рауля}$$

$$\Delta T_{\text{крит}} = E C_m$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K C_m$$

Ван-Гоффа превращает описание ф-ой элект-в  
Темп же з-нн, что и нед-а, но ввести  
в них утолщающий коэффициент (эквивалент-и)

для р-в электролитов

X.A. IV  
4.11.03.

$$P_{\text{осм}} = CRT \bar{i}$$

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{n}{n_0} \bar{i}$$

$$\Delta T_{\text{крит}} = E C_m \bar{i}$$

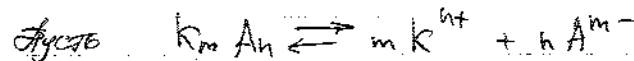
$$\Delta T_{\text{зам}} = K C_m \bar{i}$$

Апринте Уманович, что  $\bar{i} > 1$ .

Он редко имеет членов ж-в-е.  
Его з-нн-е ж-в-е говорит о том,  
что элект-в диссоц-т не полностью

Отклонение р-в электр-в от р-в  
не электр-в св-во с катион-м  
нет молекул в-в-я.

Эти отклон-я молекул в р-вх  
слабых электр-в



число  $\alpha$ -степен. диссоц-и электр-а,  
а его конц-я в р-ве равна  $C_0$ ,  
тогда  $\alpha C_0$  - такая конц-я  
электр-а распалась на ионы.  
Поэтому конц-я катионов -  $m \alpha C_0$  в р-ве.  
А число  $n \alpha C_0$  в р-ве  
нераспавшихся молекул  $C_0(1-\alpha)$  в р-ве.

$$\bar{i} = \frac{C_0(1-\alpha) + m \alpha C_0 + n \alpha C_0}{C_0} = 1 + \alpha(m+n-1)$$

$$\bar{i} = 1 + \alpha(m+n-1)$$

$m$  число катионов, которое дает р-в-я ед.  
 $n$  число анионов

$m+n$  число р-в ед. которое если полностью  
электролит.

Или сильную электролит.

$$\bar{i} = \alpha_{\text{кати}}(m+n-1) + 1$$

Для неэлектролитов  $i=1$

	$i$ практ.	$i$ теор.
$\text{CH}_3\text{COOH}$	1.05	2
$\text{I}_2$ $\text{Cl}_2$	2.50	3
$\text{KCl}$	1.85	2

Уловимость элект.  $\text{Ox}_{\text{эл}} = 70-80\%$

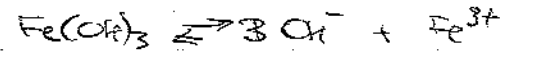
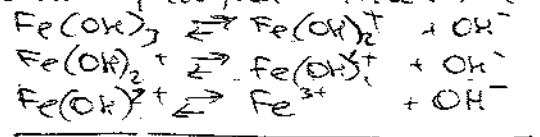
Диссоциация кислот, оснований и солей в воде

Кислоты - многоосновные и т.п. распадаются ступенчато.

ступенчатое распад обусловлено склонностью к образованию кислот солей.

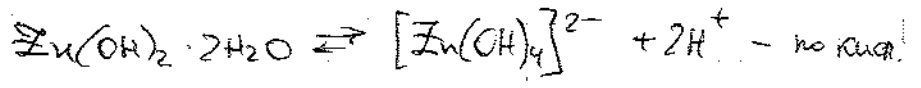
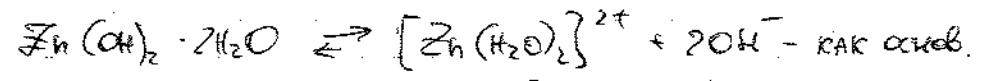
Основания: гидролизуются в водных растворах (для многозарядных катионов).

Диссоциация также ступенчатая



ступенчатое распад обусловлен склонностью к образованию кислот солей.

Гидроксида не-к металлов-б распадаются по кислотному типу, так и по основному типу (по основ).

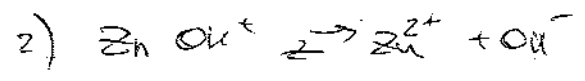
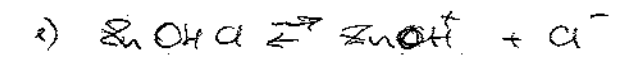
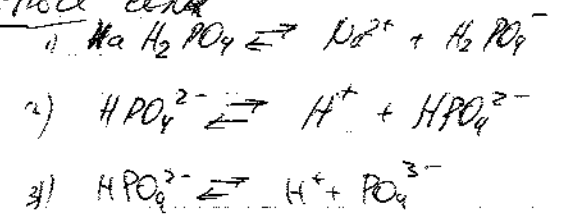


Гидроксиды некоторых металлов являются амфотерными.  $\text{Al}(\text{OH})_3, \text{P}(\text{OH})_3, \text{Ce}(\text{OH})_2$



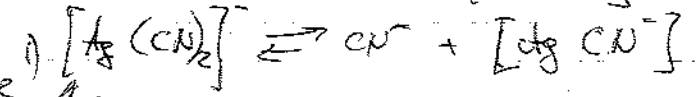
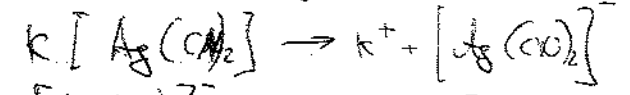
Соли - средние соли гидролизуются полностью с образованием амфиотных и амфиотных.  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

Кислотные соли

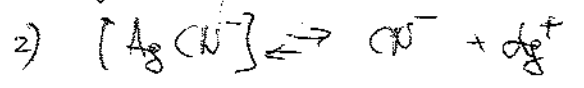


64

Диссоциация комплексных соединений



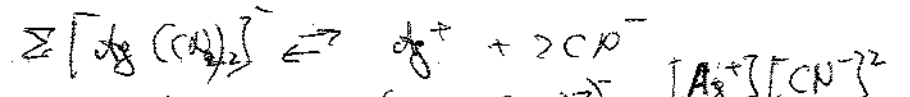
уже комплекс ведет себя как сильный электролит.



$$K_{01} = \frac{[\text{CN}^-][\text{Ag}(\text{CN})]}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = K_{01} \text{ - константа диссоциации}$$

$$K_{02} = \frac{[\text{CN}^-][\text{Ag}^{2+}]}{[\text{Ag}(\text{CN})]} = K_{02}$$

$$K_{01} \gg K_{02} \gg \dots \gg K_{0n}$$



$$\rightarrow K_{02} = K_{01} \cdot K_{02} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$$

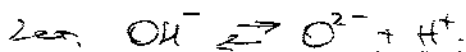
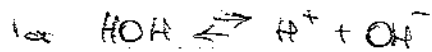
$$K_{H_2O} = \sqrt{K_w}$$

Чем  $\downarrow K_{H_2O}$ , тем более жесткая вода.

Зато помягше вода и ее жесткость  
конст-та жесткости и,  
конст-та жесткости жесткости.

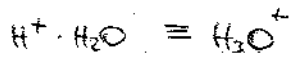
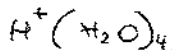
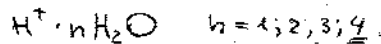
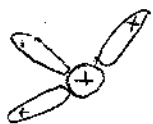
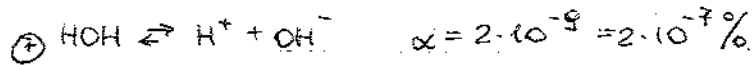
### Диссоциация воды.

Вода является веществом очень слабым  
электролитом,  
при  $25^\circ C$ , ее степень  
диссоциации равна  $2 \cdot 10^{-7} \%$

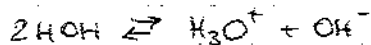


Поскольку во всех жидкостях присутствует  $O^{2-}$ , то 2 стадия  
в растворе имеет  
проблематична.

11.XV.03  
11.1



ион гидроксония



$$K = K_p = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

65 Если возьмём 1 л воды  $H_2O \equiv 1000 \text{ г}$   
при  $25^\circ C$

$$\frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль}$$

$$[H_2O] = 55,6 \text{ М}$$

$$K_{дис} \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = \frac{K_w}{H_2O} \text{ - ионное произведение воды.}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)^2$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$\text{при } 100^\circ C, \quad K_w = 10^{-12} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)^2, \quad \text{и } [H^+][OH^-] = 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Шкала водородного показателя  $pH = -\lg [H^+]$ ,

в нейтральной среде  $pH = 7$ .

$$pOH = -\lg [OH^-] = 7 \text{ при нейтр.}$$

При  $pH < 7$ , среда кислотная.  
 $pH > 7$ , среда щелочная.

$$pH + pOH = 14$$

Пример.

хлорид соляк

$$pH = 1,4$$

кофе

$$pH = 5$$

уксус

$$pH = 6$$

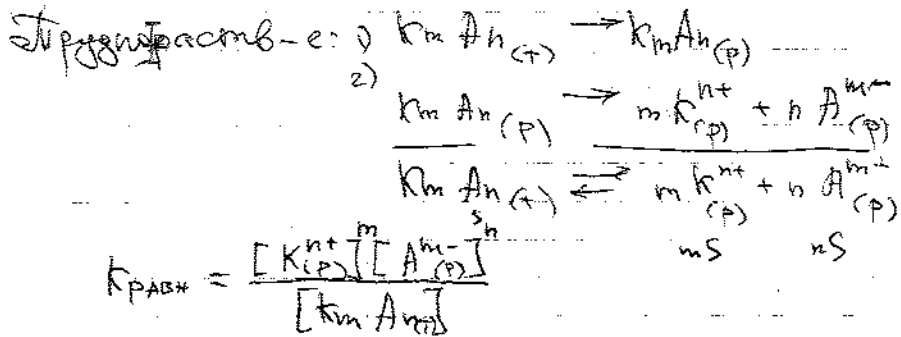
орех

$$pH = 7,4$$

Произведение растворимости ПР  
это понятие связано с  
растворимостью вещества и  
применяется для мало растворимых  
веществ: соли и т.д.

Для раст-им малораств-х вещ-в  
конц-а

- 1) насыщ-й р-р при данной Т
- 2) Этот р-р разбав-но разбавленной,  
поэтому конц-но з-я разб-я  
ослабевает все раствор-ся в-во  
будет еще-то в виде ионов.
- 3) Между разб-м р-р и  
и тв. фазой устанавливается  
динамич-е равновесие.



конц-а тв. вещ-а постоянна, поэтому  
включаем в равновесие.

$$K_{\text{равн}} [\text{K}_m \text{A}_n (\text{т})] = [\text{K}_{(\text{р})}^{n+}]^m [\text{A}_{(\text{р})}^{m-}]^n$$

$$\text{ПР} (\text{K}_m \text{A}_n) = [\text{K}_{(\text{р})}^{n+}]^m [\text{A}_{(\text{р})}^{m-}]^n = [mS]^m [nS]^n$$

таким обр-м произв-е конц-й ионов  
при да-й Т, может служить  
харак-й растворимости данного вещ-ва.  
(иначе полож-я актив-ми)  
чем  $\downarrow$  ПР, тем хуже растворимость.

11.11.02  
11/1

Устан-м связь между ПР  
для данного ионного раст-ого  
вещ-ва и его растворимостью  
(или концентрацией)

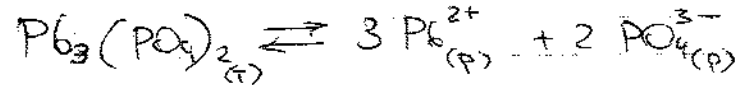
$$S = L = C = \frac{m+n}{m^m \cdot n^n} \sqrt[m+n]{\text{ПР} (\text{K}_m \text{A}_n)}$$

$$\text{ПР} (\text{Pb}_3 (\text{PO}_4)_2) = 7,9 \cdot 10^{-43} \left( \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)^5$$

$$S (\text{Pb}_3 (\text{PO}_4)_2) = \sqrt[5]{\frac{7,9 \cdot 10^{-43}}{3^3 \cdot 2^2}} = 1,49 \cdot 10^{-9} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Эффект общего иона

66 Если к и.р. к-й соли,  
добавить электролит, содержащий  
общий с ней ион



то в следствии постоянного ПР

концентрация другого иона, должна  
уменьшиться, и поэтому часть  
данной соли выпадет в осадок.

Опред-те р-ть св-ва в р-ре  
содерж-м  $10^{-2}$  моль/л фосфат ионов

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 25,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad S = 6,64 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{ПР} = [3S]^3 \cdot (10^{-2})^2 = 7,9 \cdot 10^{-43}$$

$$\frac{1,49 \cdot 10^{-9}}{6,64 \cdot 10^{-14}} = 2,2 \cdot 10^6$$



## Условия выпадения и растворения осадка

При проведении реакции в р-ре в результате которой осад-я образ-е осадка, то условием его выпадения является

$$C^m(K^{n+}) \cdot C^n(A^{m-}) > ПР(K_m A_n)$$

Если после смеш-я р-в реаг-в в колес-м объеме смеси, прекоэффици-й ионов  $> ПР$ , то осадок выпадает.

Тогда, условием р-я осадков является соотношение

$$C^m(K^{n+}) \cdot C^n(A^{m-}) < ПР(K_m A_n) = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

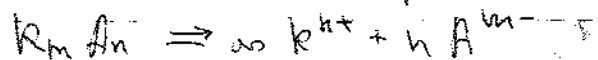
## Гидролиз.

представ-т собой процесс взаим-я веществ с водой, без взм-я степеней окисления элем-в, образующую данную систему.

В химии, чаще всего приходится сталкив-ся с гидролизом солей.

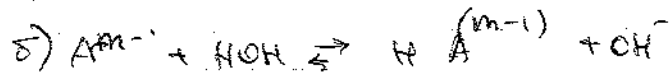
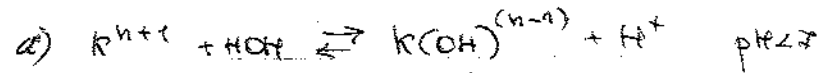
Гидролиз солей делют-т (с точки зр.)

1) полная электролит-я диссо- соли.



2) протому, либо анионного основания, либо катионной, являющиеся результатом поляризуемого взаим-я ионов соли с их гидратной оболочкой.

11.10.03  
11.11



процесс гидролиза обратимый.

Катионная связ-я с молек-и воды, донорно-акцепторными связ-я.

Донор - атомов Н кистей воды  
Акцептор - ион-от

Тем  $\uparrow$  заряд кат-я и  $\downarrow$  его радиус, тем  $\uparrow$  электростат-е взаимодействие с молек-ми воды, и  $\uparrow$  поляр-е действие на них

Анионная связ-я с молек-ми воды водородной связ-ю, тем  $\uparrow$  зар-А и  $\downarrow$  его радиус, тем  $\uparrow$  электростат-е взаимодей-е с молек-ми воды, и  $\uparrow$  его поляризующее действие на них

В завис-ти от поляризу-его действия, кат-я и ани-я раз-т 4 случая гидролиза солей.

1) Гидролиз по аниону, поляр-е действ-е А более поляр-я К. этому воду ищ-я подверж-я соли образ-е А (н) слаб-кисл. и К сильн-основ.

Например:  $K_2CO_3, Na_2S, Na_2SO_3, K_2PO_4, CH_3COONa$  и др.

2) Гидролиз по катиону поляр-е действие катиона  $\uparrow$ , тем аниона.

Этому будет соответствовать проверка - а если  
осн. а А сильк. кисл.

II III

Н-р:  $K_2CO_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$

3) Гидролиз по катиону и аниону

и катион анион придают гидролиз - о органической  
силы катион действием поляризирующим.

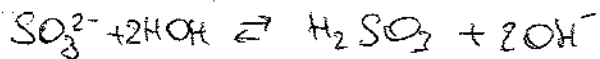
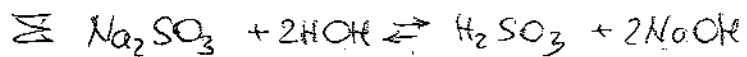
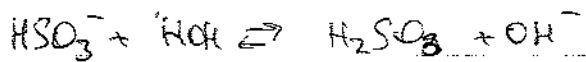
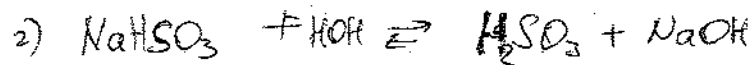
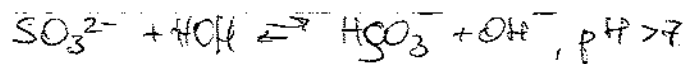
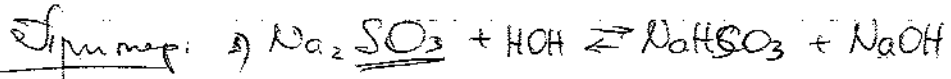
Этому будет соответствовать проверка - а если,  
образоване  $K$  ~~осн.~~ осн. и  
А осн. кисл.

Напр:  $CH_3COONa$ ,  $NH_4Cl$ ,  $CaF_2$

4) Гидролиз при котором не проверка  
осн. образ - е в сильк. осн. и А сильк. кисл  
т.к. катион анион придают гидролиз - о органической  
поляр - м действием

Гидролиз процесс ступенчатый, и  
преимущественно протекает по 1-й ступени,  
в том же направлении процесс  
в 2-й ступени.

Поэтому нагревание гидролиза,  
способствует гидролизу.



$$K_{гидр} = \frac{[NaHSO_3][NaOH]}{[Na_2SO_3][H_2O]}$$

$$K_{гидр} \cdot [H_2O] = K_{гидр} = \frac{[NaHSO_3][NaOH]}{[Na_2SO_3]}$$

$$K_{гидр} \gg K_{гидр2} \gg K_{гидр3}, K_{гидр} = K_{гидр1} \cdot K_{гидр2} \cdot \dots \cdot K_{гидр3}$$

Процесс гидролиза характеризуется  
степенью гидролиза

$$h = \frac{C_{гидр}}{C_{осн}}$$

в соотношении с тем, что гидролиз  
идет преимущественно по 1-й ступени.

$$h_1 \gg h_2 \gg h_3, h_{\Sigma} = h_1 \cdot h_2 \cdot h_3$$

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{осн} \cdot K_{гидр1}} \quad \text{по аниону}$$

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{осн} \cdot K_{гидр2}} \quad \text{по катиону}$$

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{осн1} \cdot K_{осн2}} \quad \text{по аниону и катиону}$$

$$K_{гидр1} = \frac{K_w}{K_{осн2} \cdot K_{гидр2}} \quad K_{гидр2} = \frac{K_a}{K_{осн3} \cdot K_{гидр3}}$$

Константа гидролиза связана  
с уравнением степени гидролиза  
уравнением, аналогичным уравнению  
разбавления Освальда.

$$K_{гидр} = \frac{h^2 C_0}{1-h}, \text{ если } \frac{C_0}{K} \rightarrow 100, 200$$

$$K_{гидр} \approx h^2 C_0$$

Теория сильных электролитов Дебая-Хюккельса.

Наиб-е отклон-я от идеальн. в пов-я  
наблюд-я в р-рах сильн. электр-в.

Для их опис-я, польз-я не концент.,  
а активн. ю.

$$a = c \cdot f, \quad f - \text{коэф. актив-а.}$$

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot f_{\pm}$$

$$a_{-} = c_{-} \cdot f_{-}$$

$f_{\pm}$  и  $f_{-}$  называются ионными  
коэффициентами актив-ми.  
их очень плохо опр-то и вычит-то.

Вотому не в практике, польз-я  
средним коэф. актив  $f_{\pm}$

Его находят из экспериментальных ( $T_1, T_2$ )  
данных  $f_{\pm} = \frac{\text{эксперим. велич}}{\text{теор-я в-я}}$

Сред. коэф. актив.  
это среднее геом-е из ионных  
коэф-в актив-и.

$$f_{\pm} = \frac{m+n}{m} \sqrt{f_{\pm}^m f_{A}^n}$$

$f_{\pm}$  зависит от прир-а раств-ия  
и раств-о. веш-а,  
от конц-ии р-ра и его  $T$

Однако для разб-х р-ов электр-в  
он зависит от конц-ии и зар-а  
ионов присут-х в р-ре.  
и мало зависит от прир-а веш.

Эта закон-ть в теории сильн. дан

11.1

правильно должно быть -а.

коэф. актив. факт. факт. при  
факт.  $T$  зависит только от  
силы электр.  
и при факт. ее знач-я коэф-т  
пост. зав-я  
не зависит от вида ион-х  
электр-ов присут-х в р-ре.

Теория Дебая-Хюккельса,  
приводя к след-му соотнош-ю.

$$\lg f_{\pm} = -A \sqrt{I}$$

$I$  - ионная сила р-ра,  $A$  - const, конст-ант.

Ионная сила р-ра есть половина произв  
конц-ии ионов  
на квадрат их зарядового числа.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_{ij} z_j^2$$

$c_{ij}$  - молярная концентрация  
иона.

Для очень разб-х растворов  
диссоциация практически  
свободна и не зависит от конц-ии  
от той-то для воды.  
Для таких р-ов (особенно разб-х)  
з-н Дебая-Хюккельса выполняется.

$$\lg f_{\pm} = -0.509 \sqrt{c_m}$$

где  $c_m$  молярная концентрация.

Данное выражение используется  
пределами погр-н. Дебая-Хюккельса

Электрохимия

12.11.03  
11 I

18.11.03  
11 II

2 раздела:

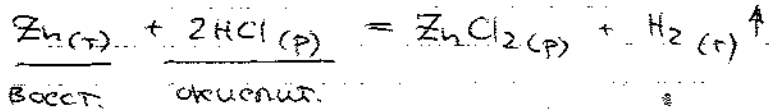
- 1) ионика - из-т физикохимия - е св-ва ионных систем (раств. и распл. эл-в)
  - 2) электролика - из-т процессы протекания на границе раздела фаз (ГРФ) и участие заряд. частиц (ионов и е);
- Рассм-т термодинам-ю и кинетику этих процессов, а также строение зон электролит. слоя (ЭС)

к электрохим. процессам относятся 2 группы:

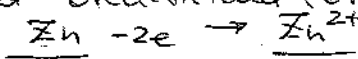
- А) процессы возник-я скачка потенциала (а след-о и элект. тока, в рез-те прот-я хим. ф.)
- Б) хим. процессы соверш-ся при электролизе, эти 2 груп-а прот-в взаимодобретам.

В основе их лежат окислительно-восст. р-н

ОВР - р-я в которой происходит перем-е эл-в от одних з-а-ц к другим

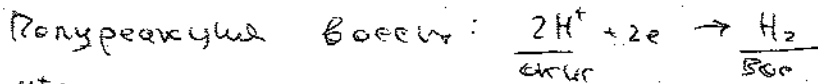


Полуреакция окисления (отбраса е):



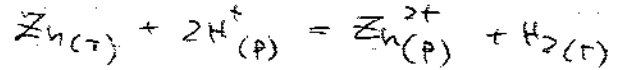
восст. форма      Окисл. форма  
цикла              цикла

$\text{Z}^{2+}/\text{Zn}$  - сокращенная О/В форма



$\text{H}^+/\text{H}$  сокращенная форма

Уравнов. окисл и восст., мы можем получить



Чтобы определить направление реакции

$$\Delta_z G_{298}^\circ = \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Zn}^{2+}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Zn}) - 2\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}^+)$$

$$\Delta_z G_T^\circ \approx \Delta_z H_{298}^\circ - T \Delta_z S_{298}^\circ$$

Используя стандартные из-т закона Гессе

70 Электрическая проводимость р-ра электролита.

Виды:

- диэлектрики
- полупроводники
- проводники 1 рода (носители электронов)
- проводники 2 рода (р-ра и распл-а эл-в) (носители ионов)

Характеризуют либо сопротивлением R, либо проводимостью  $\frac{1}{R} = L [\sigma \Omega^{-1} = \text{См}]$

$$R \sim \frac{l}{S} \quad R = \rho \frac{l}{S}$$

↑ сопротивление

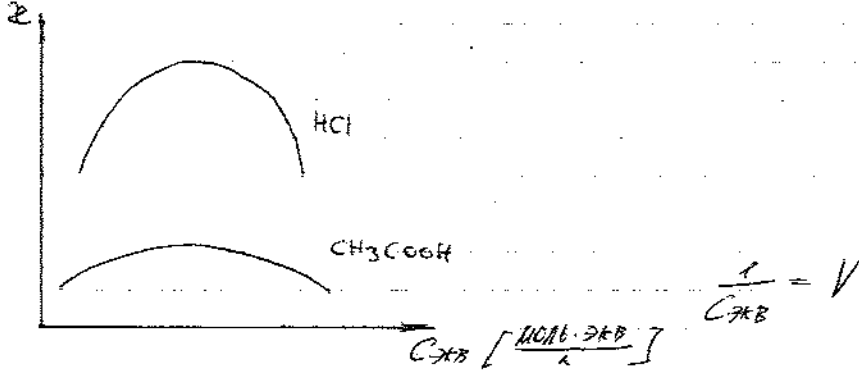
↑ удельное сопротивление, чтобы вещь-ва проводимости и ключ-ю поперек-ост-я (кв. м.)

$$\sigma \equiv \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \alpha \cdot \frac{S}{l} \quad \alpha \left[ \frac{\text{См}}{\text{м}} \right]$$

↑ удельная электропроводность, использу-я для харак-и электр.

Эд-я электр-ть - это электр-то р-ра накод-ся между электродами ключ-ю кв. м и нв распл-а эл-в

Т.к. первое элек-ва осуду-а ионами,  
 то  $\lambda$  (каппа) явл. срот. рдч-и  
 от кол-ва ионов, их заряда и  
 скорости перемещения  
 послед-ея в свою очередь зависит  
 от прир-а иона, вязкости р-ра,  
 и градиента потенциала,  
 и температуры



$$\frac{\lambda}{C_{экв}} = \nu$$

1)  $\lambda$  для электролитов имеет экстремальную  
 вид зависимости,  
 для сильных он возрастает более  
 слабо чем для слабых

2) для слаб-х этот макс. обратн-а  
 тем, что с ↑ концент, ↓ степень  
 диссоциации ( $\alpha$ )

для сильн-х эл-в он обратн-а  
 протек-м вторич-х процессов,  
 а а именно процессов ассоциации  
 ионов (с образ-м ионной атмосферы,  
 а при высокой конц-х образ-в  
 ассоциат димеров, тримеров и т.д,  
 р-р ед-а как-т структуриров-ся)

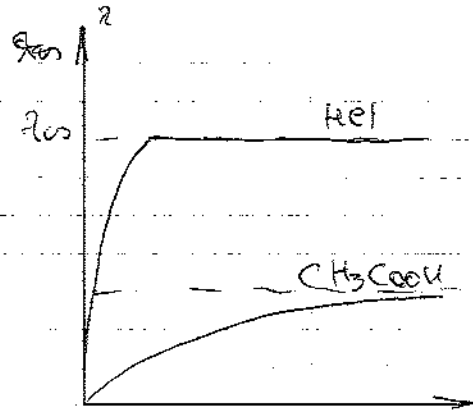
В теор-и р-ов предельное поведение  $\lambda$  не  
 удается электр-р-а,  
 а эквив-и:  $\lambda = \frac{\lambda}{C_{экв}}$

Эквив-я элек-т-а ( $\lambda$ ) - это элек-т-а  
 некое кол-во р-ра данной с, которое  
 содержит 1 моль эквив-а р-ств-с в р-р

18.11.03  
 111  
 ее располнх на располн с м электр-а  
 $\lambda = \frac{C_m \cdot z}{m \cdot \text{моль экв}}$

$$\frac{C_m \cdot 10^{-3} \cdot \text{м}^2}{\text{моль экв} \cdot 1000} = \frac{C_m \cdot \text{м}^2}{\text{моль экв} \cdot 1000}$$

$$\frac{C_m \cdot 1000 \cdot \text{см}^2}{\text{см} \cdot \text{моль экв}} =$$

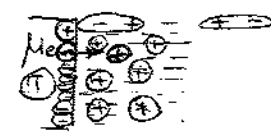


$$\frac{\lambda}{C_{экв}} = \nu \leftarrow \text{разбавление}$$

и для сильн, и для слаб  
 и элект-а  $\lambda$  возрастает ступенчато

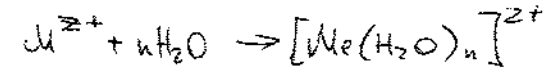
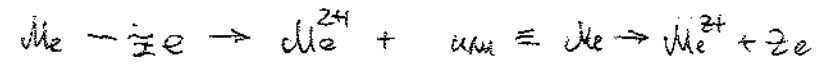
Молярная электропроводность (мольная)  $\mu$   
 HCl:  $\mu = 2$   
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  $\mu = 2\lambda$   
 AlCl<sub>3</sub>:  $\mu = 3\lambda$

Понятие об электродном потенциале.



отриц-но заряж. ионы и  
 и полож. слой ион мет. в р-р

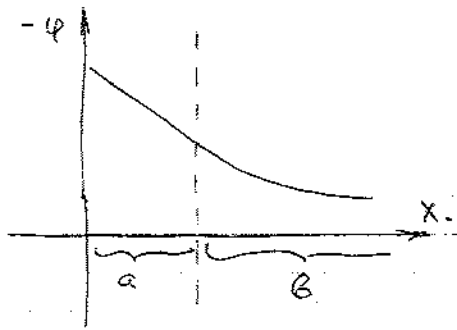
наз-т скачок потенциала.



Проводник / руда накапливается в контакте, е прв-н и руда называется электродом (металл или полупроводящие лег...)

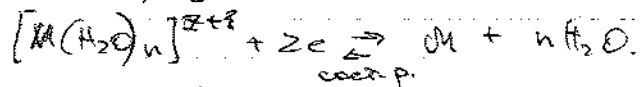
Существуют много моделей строения этого электродов. если, но общепринятой абн-а из Вольфштерга, сбалансированной, ДЭЗ состоит из

- а) из проводящей части ГФЗ (слой Гельмгольца)
- б) и диффузионной зоны ГФЗ (слой Гюи)

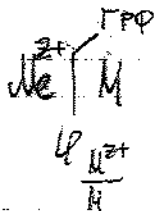


Слой Гельмгольца порожен конформацией с металлом. ГФЗ-им (слой Гюи) пор-н конд-г с более распр-н абн-а)

Потенциал ДЭЗ зависит от  $C_p, r_0$ , заряда металла и  $T$



Электрод имеет условн. обж-е если электр



12.11.03  
Хл IV

Ре-ия пот-я лежит в основе возникновения разл. потенциалов, (электродный) назо-вается электродный или потенциал определяются р-ми.

её можно заметить для процесса всема-время  $M^{z+} + ze \rightarrow M$

потенциал  $\varphi_{ок. \varphi}$  /  $\varphi_{вос. \varphi}$   $\frac{\varphi_{M^{z+}}}{M}$

#2

Абсо. знач-е электростатического потенциала невозможно измерить и рассчитать, поэтому на практике пользуются относит-н знач-н пот-е обж-е-т как  $\varphi(E)$

Равн. относ. знач. электростатического потенциала есть ЭДС равнов. элем. сост-о из послед. электрода и стандарт-о

безразлично ЭП-га.

$\varphi_{2,3}^0 = 0$  (принимается за ноль)

от чего зависит электростат. потен?

- а) состав самого металла
- б) концентрации ионов в р-ре
- в) температура

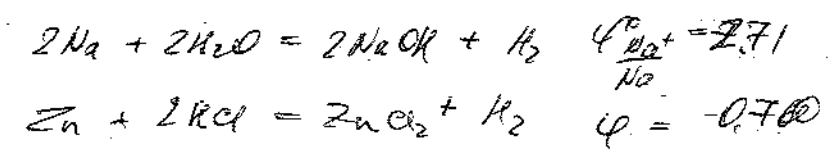
Эта завис-ть определяет сост-н-н, которое называется уравнение Нернста

$$M^{z+} + ze \rightleftharpoons M \quad \varphi_{ок. \varphi} \quad \varphi_{вос. \varphi} \quad \varphi_{M^{z+}} \quad \varphi_M$$

$$\varphi_{\frac{M^{z+}}{M}} = \varphi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} = 1$$

$\varphi^0$  - станд. эл-потенц. ном.  
 $F$  - поств. Фарадея  
 $Z$  - число е при-х зарядов в эл-потенц. р-ии

18.XI.07  
 ХН V



$$\varphi_{M^{z+}} = \varphi_{M^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

$R = 8.314$   
 $T = 298$  К.  
 $F = 96500$  Кл/моль

$\varphi_{M^{z+}} = 1.3$  В.  
 $\varphi_{M^{z+}} = \varphi_{M^{z+}}^0 + \frac{0.059}{z} \lg [M^{z+}]$   
 при  $n.ч. 4$

Ученые договорились, что будет изгнать стандарт. метал.  
 метал. при потенц. в р-р. с кон-ц. и собств. кон-ц.

$\varphi^0$  - станд. потенциал, где кон-центрация собств. кон-ц. равна 1 моль.

Это значит  $\varphi^0$  все металлы располагаются в ряд, по убыванию потенц. р-и окислительности

В ряде напряж. и потенц. а приведены для процесса восстановления

все металлы легче водорода, имеют  $\varphi < 0$   
 -v- правее -v-, -v-  $\varphi > 0$

при  $\varphi < 0$  означает, что данный металл вытеснит водород и вытеснит водород из р-ра окислительных кислот, а именно потому что не обладает окислительными свойствами.

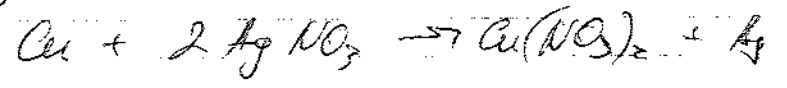
$HCl$  л.к.  
 $H_2SO_4$  DATE ← окислитель

тем  $\varphi$ , тем больше способ-ть металла переходить в р-р тем сильнее вытеснит водород.

$\varphi < 0$  означает, что данный металл вытеснит водород и не вытеснит водород из амальгамы (-) и не вытеснит водород из амальгамы (-) будет прокатать р-и окислитель

$\varphi > 0$  означает, что данный металл не вытеснит водород и не вытеснит водород из амальгамы к-т

Если же в катод. зоне  $\varphi$  катод-а предост-а металл вытеснит все послед-е из р-ра а соли.



окислительная зона  $\varphi$  ок-т на  $\varphi$ , что значит эл-д в паре с станд. металлом водородом

будет вытеснит в катод. зоне, т.е. окислительная эл-фа, и не вытеснит водород, потому что окислительная зона вытеснит.

чем ↑ разность потенциалов от  $\varphi^0$  и выше  $dE$ ,  
 тем ↑ ЭДС будет и тем построения  
 а) или гальванический элемент

Классификация электронов.

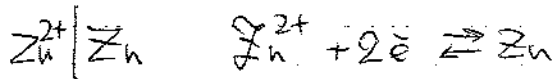
различают:

- 1) электронов 1 рода
  - 2) электронов 2 рода
  - 3) электронов 3 рода
- или окислительный - восстановитель

Эн-дод (реда)

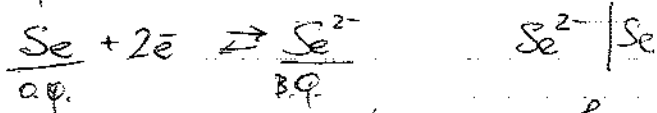
это металл, или неметалл  
 помещен в р-р соответствующей соли.

например:  $Zn, Cu$ .



$$\varphi_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}} = \varphi_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg [Zn^{2+}]$$

Поскольку  $\varphi$  (потенциал) зависит  
 от концентрации состав. ионов,  
 то говорят, что эн-дод  
 обратим относительно катиона.



$$\varphi_{\frac{Se}{Se^{2-}}} = \varphi_{\frac{Se}{Se^{2-}}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \left[ \frac{Se^{2-}}{Se} \right] =$$

$$= \varphi_{\frac{Se}{Se^{2-}}}^0 - \frac{0.059}{2} \lg [Se^{2-}]$$

18.11.03  
 11 VII

несколько  $\varphi$  зав-т от состава,  
 эн-дод  
 обр-м относ. катиона  
 к обр-м отк. ани. относ. аналит.

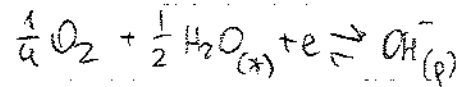
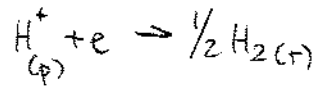
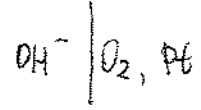
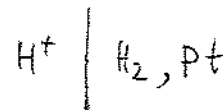
аналитика - р-р металла в р-р  
 введем  $\varphi$  является аналит

в эн-дод 2 рода,  
 относ-я газ-е эн-дод,  
 водород, кислород, хлорный  
 (отн. кат) (отн. ани.)

водородный

кислородный

Все газ-е эн-дод состоит из инертного  
 металла, как правило платина (Pt),  
 находящаяся в контакте с  
 газом и р-м соответ-н катод  
 этого газа.



$$\varphi_{\frac{H^+}{H_2}} = \varphi_{\frac{H^+}{H_2}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}}$$

$$\varphi_{\frac{O_2, H_2O}{OH^-}} = \varphi_{\frac{O_2, H_2O}{OH^-}}^0 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{P_{O_2}^{1/4}}{[OH^-]}$$

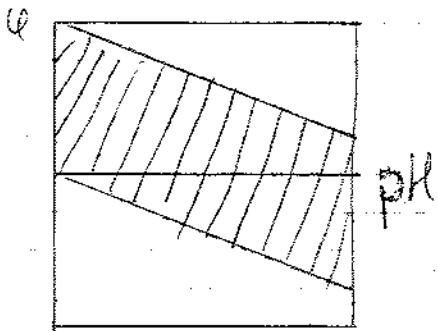
$$= -0.059 pH - 0.0296 \lg P_{H_2}$$

$$\varphi_{\frac{O_2, H_2O}{OH^-}} = \varphi_{\frac{O_2, H_2O}{OH^-}}^0 + 0.0147 \lg P_{O_2} - 0.059 pH$$

Часто  $\varphi(pH)$ , называют диаграмму Пурпе



Анодота Нурсе



защит. обл.  
это обл.  
терм. устойч. среда

из верх. части кон. водер. эл-га  
мин-т более нест. - газ-я.

-v- кисл. эл-га  
-v- отри. зч

Электр. нормальк. водора. эл-д.

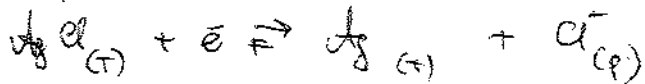
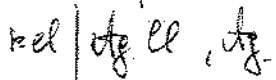
это водер. эл-д с активностью  
( $C_{H_2} = 1$ ) в газ-м водора. водора  
равно 1 атм.

$$\varphi_{\frac{H^+}{H_2}}^0 = 0.$$

Электрод Зрево

предст-т собой металл покрытый  
слоем его слабого раств. соединения  
(соли) и погружен в р-р хлорид  
раств-а соли с таким же анионом.

Напр-р денор серебряный электрод



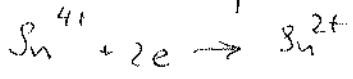
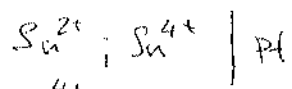
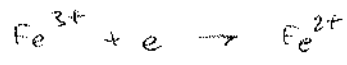
16.11.03  
XII VII

$$\varphi_{\frac{Ag}{AgCl}} = \varphi_{\frac{AgCl}{Ag}} + \frac{0.059}{1} \lg [Cl^-]$$

Окислит. свойства элект-ов  
(редокс-электрода)  
(электрода 3 рода)

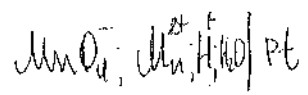
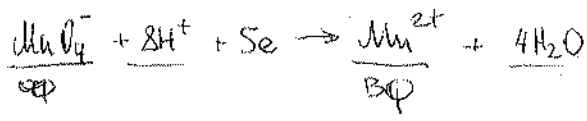
Запр-во:

Это металл (или пластмассовый) посеребрян в р-р где находится окислительная и восстановительная формы вещества, дадут мостик и следовательно окисл. свойств элект-ов



$$\varphi_{\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}} = \varphi^0_{\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

апринер  $KMnO_4$



$$\varphi_{\frac{MnO_4^-, 8H^+}{Mn^{2+}, 4H_2O}} = \varphi^0_{\frac{MnO_4^-, 8H^+}{Mn^{2+}, 4H_2O}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}} \cdot a_{H_2O}^4}$$

$$pH = - \lg a_{H^+}$$

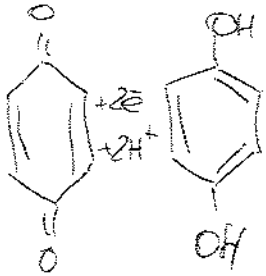
Потенциал окисл-о восстанов-х элект-в служит мерой окисл-и восстанов-и

Окисл. элект-в ↑ с увеличением значения потенциала (со сдвигом потенциала в положительную сторону)

к стабильным редокс-электр-ам отклоняется хим-редокс-электр-ам

Использ-я для определения кислотности растворов.

Кин-гидрокс, это эквивалентное соотношение хинона и гидро хинона.



Гальванические элементы [ГЭ] (электрохимические системы)

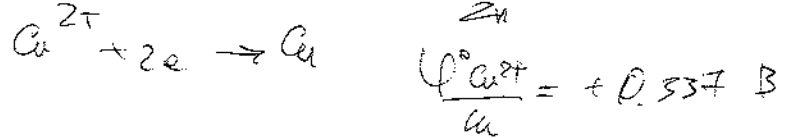
Люб-й гальв. элем-т состоит из 2-х полуреагентов- электродов. Анода и катода.

На рис-ке и в условной схеме ГЭ анод принято всегда показывать слева, катод - справа.

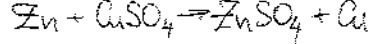
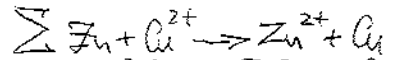
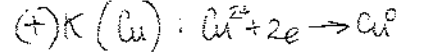
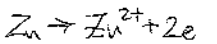
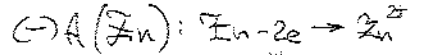
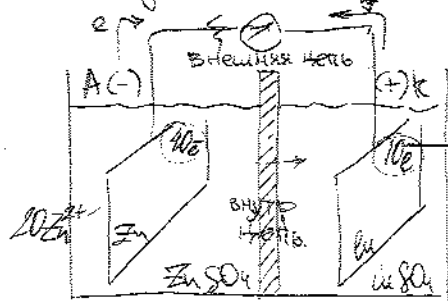
Цепочкой-бо и родству ГЭ рассматривают

на примере элемента Даниэли-Якоби состоящего из цинкового и медного электродов

Анодом в ГЭ явл-я электрод с меньшим (более отрицательным) потенциалом.

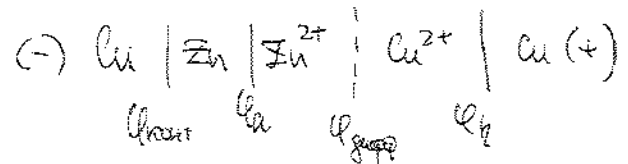
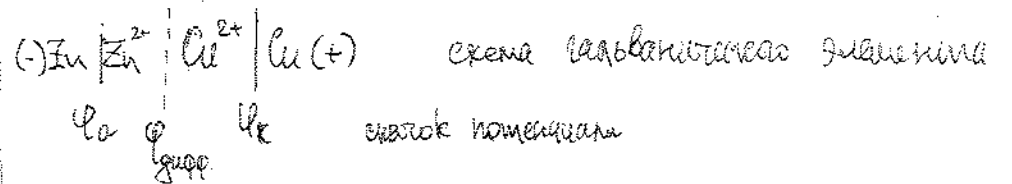


Цинковый электрод будет являться анодом, медный - катодом



лиффузионная полупроводимая перегородка

исключ-т перемешивание растворов, и непосред-е взаимодействие окисл и восстанов.



контактная разн. потенциал -

возника разности контакту-и  
электр-в проводим и  
разности их разности потенциалов.

$$\varphi_{\text{контакт}} = f(x)$$

Зависимость  $\uparrow$  потенциал-т в металле,  
в кристаллах и сплавах высокой Т  
ТЕРМОПОРА

Обычно подбирают такую пару металлов  
для кот-х зависимость  
линейная зависимость

Например: Pt - (Pt - Rh)

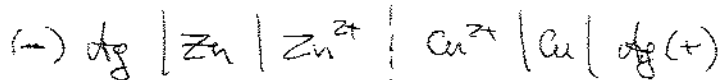
W - Re

W - C

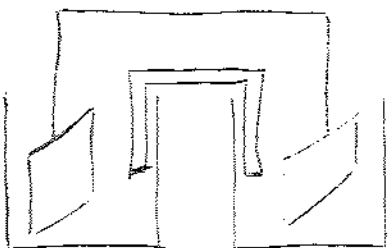
напряж. равнов-о элем-а

$$U = \varphi_{\text{контакт}} + \varphi_{a_i} + \varphi_{\text{сиф}} + \varphi_{r_i} = \sum \varphi_i$$

неравновесные  
состояния  
потенциала.

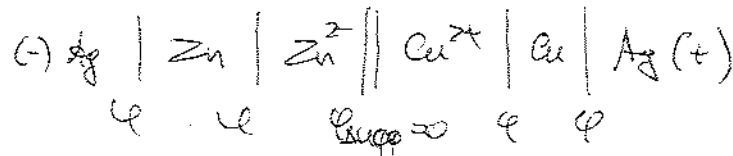


$\varphi_{\text{кон}} \quad \varphi_a \quad \varphi_{\text{сиф}} \quad \varphi_r \quad \varphi_{\text{кон}}'$



соединяют электроды (электрохимический элемент)

предст-т собой «У» образную  
структуру  
трубки, запаян. на оба конца,  
AgCl, Zn и NO<sub>3</sub>



$$U = \varphi_{r_i} + \varphi_{a_i} = \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}} + \varphi_{\frac{\text{Zn}}{\text{Zn}^{2+}}} =$$

$$= \varphi_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}} - \varphi_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}$$

Эти работы и.э. переносятся  
заряд-е частица иона, электр,  
перенос зар-е част-и, трат-т  
затраты энергии, т.е. соверш. работы,

Работа соверш-я при функционир-и  
ячейки. Элем-а есть произв-е

$$A = ZFU$$

F - пост. зарядов  
Z - число электр-в приходящих  
участие в токообразующей реакции

ЭЛЕМ. ЭЛЕМ. (E)

это есть малое разность  
потенциала кат. и анод.  
(малое НАПРЯЖЕНИЕ)  
малое напряж. потенциал-а в том  
случае, когда потенциалы-а  
элемент работает в обратных  
условиях

т.е. на всех границах раздела фаз

достигнуто равновесие системы

Тогда перевести ГЭ в обратном направлении - ε во всеобщую форму включат противоположно направленные потоки электронов

$$E = U_{max} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$\varphi_{OP/ВР} = \varphi_{OP}^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Работа в ГЭ соверш-а за счет убыли энергии Гибса

$$A_{max} = ZFE = -\Delta_z G_{PT}$$

$$\Delta_z G_{TP} = -ZFE - ZF(\varphi_k - \varphi_a)$$

$$\Delta_z G_{PT} = -RT \ln K_p$$

Критерием направ-и (осуществ) служит термодинам-я функ.

Если  $\Delta_z G_{PT} < 0$ , то процесс т-о г-и возможен и произволн.

На основ-ии выведе-и видно, что в случае функции-я ГЭ, критерием является  $E > 0$ , или  $\varphi_k > \varphi_a$

### Классификация ГЭ

ГЭ подразделяются по харак-у суммарного процесса, лежащего в основе дей-я на: химический, концентрационный.

Химический ГЭ состоит из 2х разл-ных электродов (пример Даниель-Яковл элем)

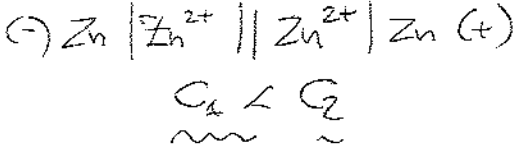
Концентрационный ГЭ состоит из 2х одинаковых электродов отличающихся

- а) либо концентр. иона в р-ре (металл. эл)
- б) кислотностью р-ра (для газовых)

в) Давлением газа (для газовых)

г) активностью металла в электроде (р р Me в ртути)

В концентрационн ГЭ электрод явл-а тем элект-д в кот-ли конц. ионов Me наимен (силь металлургич-к электр-в)



концентрационный гальванический элемент

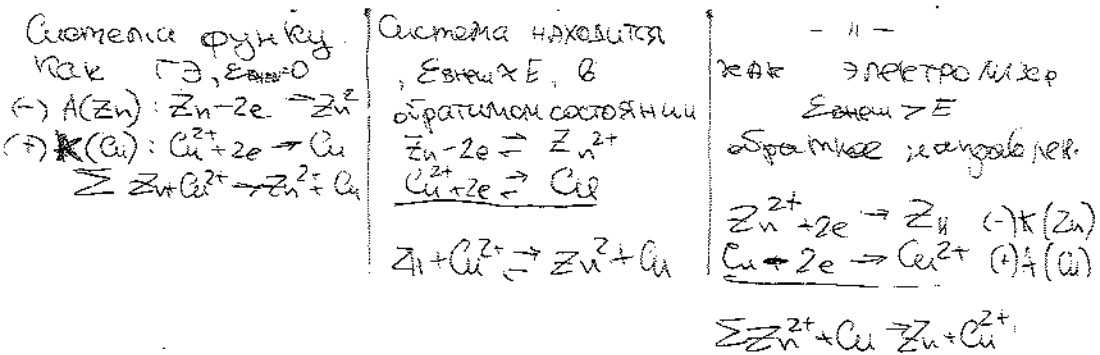
и катод и электр. ГЭ образуют с переносом (с подпроницаемой перегородкой) эл. Яковл - Даниель и без переноса (с соедом мембран)

Если один из элект-в ~~защит~~ ~~электр~~ ГЭ  
 является Окисл. Вост,  
 то такой ГЭ назыв. Ок. Вост.

### Электродиз

Электродиз и функционирование ГЭ  
 по существу один и тот же  
 процесс, отличающийся  
 лишь направлением

Рассм-ли это на примере  
 электрохимической системы?  
 Цинк-медь - Якоби



Электродиз - происходит при  
 внеш-ей внешней разности  
 потенциалов, каждаемая  
 потенциалом разложения  
 - это миним-о необходимая разность,  
 при которой начинается  
 электродиз данного  $\tau$ -ва

Каждое  $\tau$ -во имеет своё значение  
 по потенциалу разложе-

количество, соотнош.  
 при элект-де

были закон-ом Фарадея  
 и назыв-а законом Фарадея

$Q$  -н Фарадея:

кол-во  $\tau$ -ва превратившего  
 на электроде, прямо пропорционально  
 кол-ву прошедшего кол-ва.

$$Q = I \cdot \tau$$

$$m \sim I \cdot \tau$$

$$m = k I \tau$$

$k$  - коэфф. пропорциональности  
 - "электрохимический эквивалент"

$$k = \frac{M_z}{F}, \text{ где } F - \text{постоянная Фарадея.}$$

$$m = \frac{M_z}{F} \cdot I \cdot \tau, \quad F = 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль } e^-}$$

численно равна заряду  $n$  моля  
 одновалентных ионов.

$$m = \frac{M_z}{F} \cdot I \cdot \tau \cdot \eta$$

$\eta$  - выход по току  $\leftarrow$

и следов, с тем, что часть электричества  
 расходуется на разрядку  
 посторонних электронов.

это по КПД электролизера,  
он входит  
как сомножитель в КПД

Сколько газов (в мн)

$$V = \frac{V_3}{F} \cdot I \cdot \tau \cdot b$$

$V_3$  - эквивалентный объём газа,  
при н.у. для водорода  $V_3 = 11,2$

$$O_2 \quad \frac{22,4}{4} = 5,6 \quad \frac{\text{л}}{\text{моль}}$$

$$H_2 \quad \frac{22,4}{2} = 11,2$$

$$N_2 \quad \frac{22,4}{6} = 3,7$$

2<sup>я</sup> закон Фарадея

$$m = \frac{M_3}{F} \cdot I \cdot \tau \cdot b$$

$$\frac{m}{V} = \frac{M_3}{V_3}$$

$$V = \frac{V_3}{F} I \tau b$$

$$K = \frac{M_3}{F} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{M_{31}}{M_{32}}$$

2<sup>я</sup> закон Фарадея

последовательно включенных электролизеров  
( $\tau = \text{const}$   $I = \text{const}$ )

масса превращенная на электродах веществ  
прямо пропорциональна их ионарности  
массам химических элементов

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{31}}{M_{32}}$$

## Пolarization электродов.

при прохождении электрического тока,  
через электрохимическую  
систему [ЭХС] (Г.Э. и электролизер)

возле электрода у поверхности равновесия  
и их потенциал  
отличаются от равновесного положения.

Электролит имеет  $\sim 10^{-2}$  Ом см - А  
от равнов-о кат-А polarized катод  
а сам же явл-е polarizing.

Различ-т = анодную и катодную  
пер-ю

В рез-те анодной п-ции  
потенциал анода смещ-а в  
сторону более высоких значений

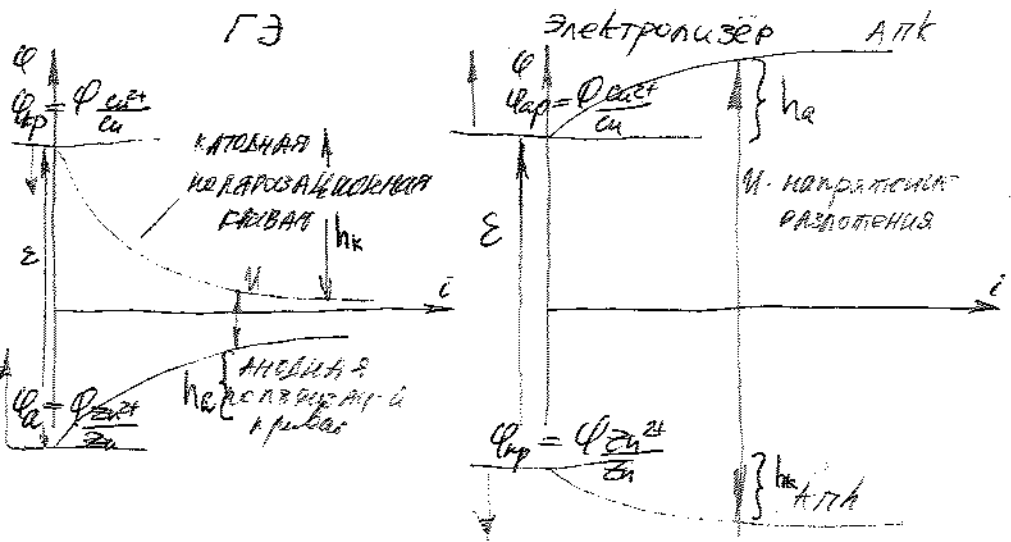
В рез-те катод-к polar-и ...

$$E = \varphi_i - \varphi_p$$

$$E_a = \varphi_{ai} - \varphi_{ap} \quad \frac{\varphi_{ap}^0}{\varphi_{ai}^0} = +0,34 \text{ В}$$

$$E_k = \varphi_{ki} - \varphi_{kp} \quad \frac{\varphi_{kp}^0}{\varphi_{ki}^0} = -0,76 \text{ В}$$

чем больше величина силы (плотности) тока  
тем больше величина polarизации,  
часть  $E = f(i)$  / polar от пл. тока /  
удобр-т в виде "polarизационных  
кривых"



Поляризация является отрицательной  
 привлечем,  
 т.к. снижает характеру заб-о эл.  
 (сила тока, напряж) и увеличив-т  
 потенциал разложения в случае электролиза

ТЭ:  $U = E - |h_a| - |h_k| - I(R_1 + R_2)$

$R_1$  - сопротивление внешней цепи  
 $R_2$  - " - " - внутренней цепи

Э-Р:  $u = E + |h_a| + |h_k| + I(R_1 + R_2)$

- Любая эк-хим-р-я состоит из минимум 3х р-я
1. диф. раз-в к реакции
  2. собственно электрохимическая р-я
  3. диф-я прод-в в объеме от электролита

Если бы все 3и стадии протекали мгновенно, то пот-я эл-др при прохожд-ии тока не упр-а

и полар-я рав-е 0, но это не так, рассм 2 сл-я.

Формулы лимит-я стадии разлага под облож раз-в к эк-у (таки)

Поляр-ю в этом случ-е наз-т концентрационной

$$h_{конц-я} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_0}{C_s}$$

$C_0$  - конц-я  $f_{0,0}$  раз-та в диф. слое

Пусть лимит-я стадией является обмен-я эл-х-я р-я:

тогда ~~э~~ полар-ю наз-т эк-хим-й или перенапряж-и:

Замедленность электрохимич-й стадии обусл-о перем-й электр-ра раз-у веш-в в ходе реак-и

перенапряжением (эл-х-я эк-им-я) рассм-т ~~и~~ по ур-я Тафеля

a, b - пост-е тафеля (опред-о мат-м электрода, ч сост-и его поверх-ти)

$$h = a + b \lg i$$

i - ток на площадь покр.



Единственный "+" электрохимический процесс (перекант-2)

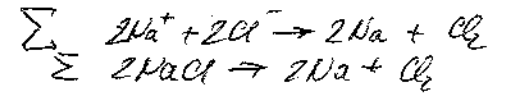
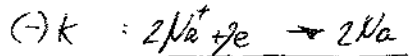
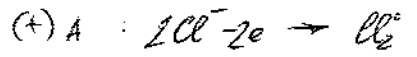
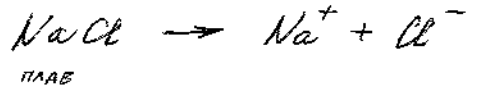
возле-т возд-т некое металл у раствора электролита, у которого потенциал меньше

марганец, цинк, хром, железо, кадмий, кобальт, никель

эти металлы вод-а на катод, в газод-р водороду перенапряжению водорода.

Последовательность протекания электрохимич-х процессов

Случай электролиза расплавов.

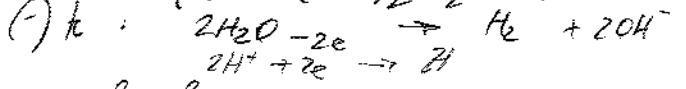
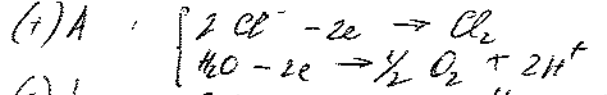


В случае электролиза растворов. процессы укладываются т.к. в р-ре имеются посторонние ионы и посторонние молекулы.

След-т помнить на Аноде окисляется наиболее легко (с меньшим знач-м потенциала) На Катоде водост-а окисляется (с большим потенциалом)

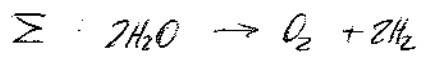
на Аноде не окисляются сложные анионы (PO4^2-, PO4^3-, NO3^-, CO3^2-, F-)

Электролиз водного раствора NaCl



но в зависимости от плотности тока, могут разрушаться молекулы воды, при высоких значениях тока

в вод-х раство-р не вод-а и вод-а и вод-а



Практическое применение электрохимич-х процессов.

- 1. Электролиз
а) Гальванопластика
б) Гальваностемия (нанес. металлов)
в) Электрохимич-я обр-ка металлов
г) Электрохимич-я маркировка и датчики
2. Химическая - новая область техники - созд-е кристаллов являющ-ся химич-ми преобраз-и и диффузии. (интеграторы числ, и др.)
3. Химические источники тока [ХИТ]
а) Гальванические элементы
б) Аккумуляторы

2) возможные элементы.

### Коррозия и борьба с ней.

Актуальность корр. пробл.

опред-я 2 осн-ми аспекта:

1. Экономическим (счит. ежегод. потер. металла)
2. Экологические аспекта:

Объект (изделие, конструкция, сооружение)  
и окружающая среда,  
обр-т непосредственно физико-химическо-электр-г,  
облад-ую ярко выраж-й  
многократностью способов  
воздействий и последствий от  
ее функционир-я.

Узуч-е коррозии пред-ит цель сг уменьшения (устойчивости)

Корр-я зависит от разнообразия  
и числа факторов.

и зачастую данные став. условий  
не подтверж-а на практике

коррозия (мат. сокрово-разведает)

разрушение конструкции и изделий  
из металлических материалов (или сплавов)  
происход-е в сред-е их  
физико-химическо-взаим-я с  
опред-я средой, кот-ю на-м  
корроз-я или агрессивная

образ-я е сред-е или.

Процесса коррозии на-м раскрываем:

Классиф-я коррозии по сред  
разрушения и процессам

корроз-е среда об-т металл-ч  
и газоб-р-и, теплооб-р-ч  
и ис электр-ч  
естествен-и и искусств-о  
созд-им,  
и раз-и относятся к природе а атмос,  
и разн образовались при сор-тировке  
и вод-е в различных хим-проект.

Классиф-я по сред-е: хим. электр-ч:  
водителем р-ра солей, кислот,  
щелочей, морской вода,  
и метал-и не электр-ч:  
сервисная среда безв-л керосин

Естественн-и кор. средами являются  
(кроме атмос) - вода и почва,  
искусств-и доп-ми-во хим-ч сред-е.

по характеру разруш-я поверх-и:

а) сплошную (общую) коррозию -  
пораж-я практич-и все поверх-и  
об-т равномерней и повсем.

б) локальную (местную) -  
разр-а отдельных участков поверх-и.  
она об-т в виде язв, язв,  
питтинга - точечное разрушение на

Болезню шудану.

Перитис - е видо корр. разруш.  
относ к макро экост-и реф-и

к микроскопиз-и откос-а  
разруш проис-е при:

а) селективной (избир-и) корр-и -  
есть-е разруш-е одного или  
неск-х компонентов сплава

обескрикование напуги в морской воде.

б) неметаллические (аморфные)  
разрушение по границам зёрен  
(кристаллов)

кристаллиты - мельчайшие кристаллики  
неправ-и формы

в) реж-ме микрост-и коррозии,  
всего а в среде...

Транскрип-а корр-и - разруш-е  
важн-е под действ-и  
механических ~~нап-и~~  
сопровожд-ея нап-и  
мех-и транскрип-и коррозии

существом и форме водор:  
напр: в след. формах: кривин  
(эрозия, мех. истирание)

либо осед-х корр. вод. среды  
а мех-х вод-и,

напр-р: кавитационная  
разруш-е при эроз-и  
удар-и и корр. вод.

по мех-у процесса разруш-и:

а) химическую 1) электрохимическую

свободными или  
микробными кислоту и  
радиационную коррозию.

Фританой и а) и б) является  
термодинами-а поучеи является  
материалов,  
потому корр-е процесс  
прот-и самопроизвольно  
и сопровожд-я  
удобную энергию тепло

$$\Delta_2 G < 0.$$

Тем меньше  $\Delta_2 G$   
тем выше термодинами-а  
корр-и процесса.

Для хим. корр.  $\Delta_2 G$  связан  
с конст-и равнов-я.

$$\Delta_2 G = -RT \ln K_a \text{ (станд. ур-е. изотермии)}$$

В случае электрохимич-и коррозии.

$$\Delta_2 G = -ZFE$$

и ~~эти~~ хим. элек. корр. относят-я  
к метал-и процессам  
прот-и на поверх-и  
мет-и и сплавам.

при этом разруш-и металлов ~~всего~~

непрерывно-вращательный процесс с окислительными коррозиями  
средой, т.к. он, гетерогенный процесс, то состоит из след-х и хим-х р-н

- 1) диффузия газов окислителя к поверхности металла
- 2) их адсорбция
- 3) поверхностная химическая реакция
- 4) десорбция с поверхности продуктов
- 5) перенос в обратном направлении

Следствие коррозии в целом окислительная скорость минимизируется стадия, которая может быть, как химической (перенос O, окисл. м.е.) так и физической (дифф. электродов или газа)

Зная химическую скорость, можно управлять процессом коррозии при этом,

В целом коррозия зависит от огромного числа факторов как внутренних (хим. состав, структура, микр. и внешние условия) состав - температура, влажность.

Показатели скорости коррозии: скорость коррозии можно выразить с помощью след. показателей:  
1) отрицательная масс. потеря (пот. убыток массы)  
$$I_{mass} = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S}$$
 в ед. врем. с ед. поверх

2) линейный показатель - определяем величину средней скорости коррозии металла в ед. времени:  
$$I_{глуб} = \frac{h}{\tau} \left[ \frac{мм}{год} \right]$$

где:  $I_{глуб} \cdot \frac{365}{\rho_m}$   
 $\rho_m$  - плотность металла  $\frac{кг}{м^3}$

то величина линейного показателя все металлы переводят на величину толщины слоя металла, которая из которой присвояется единица года реального шкалы коррозии стойкости.

3) Объемный показатель  $I_{об} = \frac{V}{\tau \cdot S}$   
V - поглощенный объем (O<sub>2</sub>) водородный (также H<sub>2</sub>) в ед. времени с ед. поверх

4) Электрохимический показатель - i<sub>корр</sub> - "пот. корроз. ток"

используют только для парак. э.х.к.

$$i_{корр} = I_{mass} \cdot \frac{Z_m}{24 \cdot M_m} \cdot 268.$$

Z<sub>m</sub> - зарядность иона металла  
268 - постоянная Парадеева  
M<sub>m</sub> - атомная масса

$$I_{корр} = I_{корр} \cdot \frac{Z_m \cdot \rho}{365 \cdot 24 \cdot M_m} \cdot 268$$

По мех-у прот-я  
разл-т химиз-ю и электр-ю

Хим. корр - протекает химическим-р.  
в средах непрер-х электрической

завис-я от сред разл-т хим-ю  
корр-ю в худ-х водн-х электр-л-в  
и химиз-ю разл-ю

В жид. электр. худкие и электр-проб.  
корр. средот неорганического  
(жидкий  $\text{FeCl}_2$ ;  $\text{S}$  распл; и  $\text{H}_2\text{O}_2$  и орг-о  
(нефть, керосин, бензол и др.)  
органического-я.

Худ. электр. в жидком виде малоактивны,  
но присут-е в слух гдете худ-х  
кол-в примесей, как меркаптаны  $\text{R-SH}$ ,  
сероводород  $\text{H}_2\text{S}$   
вода, кислород, резко увелич. химиз-ю  
актив-ть этих сред.

Это обусл-но тем, что химиз-ю  
корр-я протекает прот-ю по  
электр-хим-ю механизму

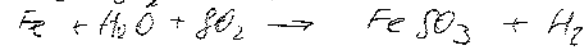
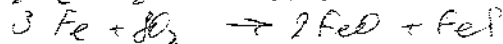
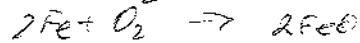
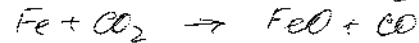
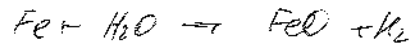
1. Газовая коррозия:  
обозно прот-т при высок-х темпер-х  
в жидк или паров агрессивных сред-в.  
Частво воз-т в сект машиностроения  
коррозия

2. Коррозия при газовой среде  
 $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  и др.

3. Зависит от т-ры и состава среды  
зависит и состав продуктов коррозии.

XX

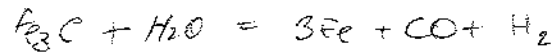
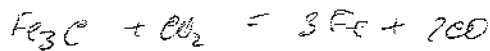
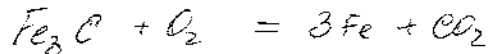
$T = 800^\circ\text{C}$



Коррозия Fe, чугуна и стали в  
атмосфере  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .  
(испароформационные среды)

При нагревании этих материалов  
происходит окисление, при этом железо  
и стали окисляются, а  
чугуна быстрее окисляется, а образ-ся  
оксидная пленка

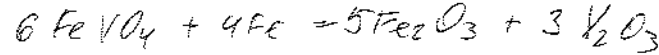
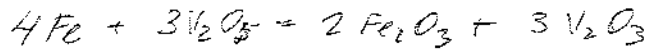
Наряду с окислением в атмосфере и чугунок  
может проходить водородирование,  
образуется водородная среда



Коррозия при действии продуктов  
сгорания топлива

$\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}$  - реактивно,  
образ-т коррозию металла, образ-т  
жидкая коррозия - образ-т серу и водород  
 $\text{V}_2\text{O}_5$  - легкоплавкий растворит оксид-е  
пленки на поверх-и, и потом угает  
в окислении самого металла.





По дейст-ию соединений серы  
всего у нас (раствора стали) хлорид-а  
интенсив-ий и нежелезистый хлорид.

Уз-да больше газа держат, в кристалл-к  
решет-к сульфидов, или оксидов

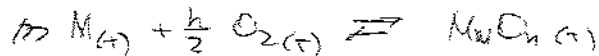
Корр-я из-за газ-о пара и  
хлоридов  $Cl_2, HCl$

В ~~этих~~ этих корр-х через корр-т  
практически все металлы, т.е. в результате  
образ-а хлоридов с низк-ий  $t^\circ$   
и влаж-и  
большинство из которых к тому же  
и легки



Термодинамика и кинетика  
газовой коррозии

На практике газовая корр-я чаще  
всего проявл-я как корр-я  
сплава-х мат-б в атм-е  
кислорода-содерж-х газав при  
высокой  $t^\circ$ , поэтому этот вид  
корр-и назыв-т  
высокотемпер-н окисл-н



реакция обратима, и может-е равнов-е  
смест-е влево, т.к.

из-за высокой темп. среда-е атм-е,  
и способ-и их выдел-е  
раствор-я в металл, показав  
сферу реакци.

$$K_p = \frac{1}{P_{равн O_2}^{n/2}}$$

термодина-ию возм-н. по-то процесс,  
идет по  $t^\circ$  изотерм-е химической реакции.

$$\Delta_2 \ln K_p = \Delta_2 \ln K_p^\circ + RT \ln \frac{1}{P_{O_2}^{n/2}}$$

$\sim$  без размерн  
величина

$$K_p^\circ = \frac{1}{P_{равн O_2}^{n/2}}$$

$$\bar{P} = \frac{P}{P_0}$$

$$\Delta_2 \ln K_p = RT \ln \left( \frac{\bar{P}_{равн O_2}}{P_0} \right)^{n/2}$$

Если  $P_{O_2} > P_{равн O_2}$   
процесс окисления возм-н, и пойдет

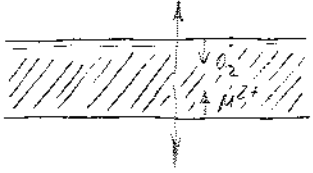
Если процесс окисления происходит при  
высокой  $t^\circ$ , и скорости испар-е, и  
потому в-д-н-е некое количество  
нужно включать в др-е изотерм-е.

Процесс окисления имеет статистич-ий  
характер,

глаз-н-е кот-е на поверх-и образ-а  
влаж-е мед-е, а затем и тон-  
пленк-и этой окисл-ной пленки.

Рост толщины окисл-ной пленки, может  
происходить в обеих направ-х  
газовой среды и металлов

всё образ-я отком-м екарост-и дэф-и,  
илов металлв и кислород



Оксидные пленки  $L < 40 \text{ нм}$

оптически прозрачны и не влияют на  
поверхности металла,  
растистая  $7-17$   $50-500 \text{ нм}$ ,  
есть смаз-а феррилитом по краям м-а  
в виде чешуек в поверхности.

Различ-т оксидные пленки толщ-е  $< 40 \text{ нм}$   
средней толщиной  $40-500 \text{ нм}$   
толстые  $> 500 \text{ нм}$ ,  
последние можно обнаружить визуально,  
как скарипы на стали.

Если оксид-я тонкая при-т дальней-ю  
прошк-то кор-и средой, то её кажут-т  
защитной  
Тогда влия-т защ-т свойств-и, пред-в-т  
мрб-я.

Бить спашкой без парашной  
хим. икарт. в агросс. среде,  
имете выс-ую тверд, адгезию, близкий  
коэфф фермач. хим. расшир.

Главными : условия сплошности структуры  
Пиллинга и Бетворда, и условия  
эриематического соответствия  
металлу.

услов-я спашки

Объем образ-я оксидн металла дается  
тогда только сужаской-с по окислению  
в объеме металла  $V_{M_2O} > V_M$

$$L = \frac{V_{M_2O}}{V_M}$$

фактор сплошности  
Пиллинга Бетворда

$$L = \frac{M_{M_2O}}{P_{M_2O} \cdot \rho_{M_2O}} \cdot \frac{P_M}{M_M}$$

$m$  - число атомов металла в оксиде

Если  $1 < \alpha < 2,5$  оксид-я пленка  
образ-т защитными свойствами  
 $1,2 < \alpha < 1,6$  более вредна-я Г!

Если  $\alpha > 1$ , то пленка в  
процессе роста, имеет-т раст-т-е, и  
имеет трещины и дф-эффект.

Если  $\alpha > 2,5$ , то  
в этом случ-е часто наблюда-а  
мелучность оксидн, а также  
каприль-с разруш-еи оксид-ю пленку.

Условия эриематического соответствия

Максим-е скорости кристалл. решеток  
металла и образующих оксиде  
При миним-ом выделении тепла

Процесс экива-я металлов  
может происходить по различным  
закономерностям и законам:

- 1) линейному
- 2) параболическому
- 3) логарифмическому

лин Старай догорит

$$\frac{d\delta}{dt} = k^I \quad \frac{d\delta}{dt} = \frac{k^{II}}{\delta} \quad \frac{d\delta}{dt} = \frac{k^{III}}{\tau} \quad r = \frac{d\delta}{dt}$$

$k^I, k^{II}, k^{III}$  - некоторые постоянные

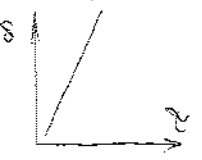
Интегрирование уравнений эквивалентно

$$\delta = k^I \tau + A \quad \delta = \sqrt{2k^{II}\tau + 2\beta} \quad \delta = k^{III} \ln \tau + C$$

$A, \beta, C$  - постоянные интегрирования,  
 Если в нач-й мом-т времени  
 окиски на поверх-и мет-А отсут-ны  
 то  $A = B = C = 0$ .

то при-у закону  
 соответст-т

$\tau$  - время  
 линейной  
 раст  
 парциальн.



Линейной з-н характерна зона на поверх-и  
 нет окис-й пленки, или есть тонкая,  
 а при коротком (на плетая)

Линейн-й стад-й при мин. з-не явл-ся  
 поверхностная хим. реакция,  
 окисл. скорость и скорость-земельности  $\delta$  не,  
 а также  $\delta$ ,  $\delta$ ,  $\delta$ ,  $\delta$ ,  $\delta$ ,  $\delta$ ,  $\delta$ ,  $\delta$

Зараб-у з-ну соот-т обратка Арнольд-я  
 трещины окисной пленки скорость процесса  
 и параб-й всег  $\tau$ -но

то этому з-на окисл-а металлов  
 у кот-х на поверх-и  
 имеется окисл-я пленка с  
 защитными свой-ми.

Если в сред-е мин. параб-т  
 прот-т в диффузионном режиме

При " $\delta$ "  $\tau \propto \frac{PAx}{\delta}$  в линейном, и  
 при " $\tau$ "  $\tau \propto \frac{PAx}{\delta}$  в диффузионном режиме.

По параб-у зак-у окисл  $\delta$

$\delta$	$300^\circ - 1000^\circ$
Fe	$500^\circ - 1000^\circ$
Ti	$630^\circ - 830^\circ$

Анализом-у закону соответствует  
 обратная пропорциональн-я времени  
 зависимость скорости процесса  
 и коротк. врем-и до-и в  $\tau$   $\tau$ -и

имет место, когда в з-н-й окисл-й  
 пленке параб-а дифф:  $\delta$   $\delta$   $\delta$   $\delta$   
 из-за или расщеплений

В этом случае окисление прот-т в  
 дифф-м режиме и окисл-а з-н  $\delta$   $\delta$   $\delta$

$\tau$	$< 100^\circ$
Ta	$< 150^\circ$
Ti	$< 350^\circ$
Fe	$< 400^\circ$

Многие металлы способны окисл-а  
 на разл-ности з-н все сред-я  
 услов-и, а именно  $\tau$

Электрохимическая коррозия



как правило протекает в электропроводящих корроз. средах и сопровождается выделением электрического тока, в отличие от пассивной корр., при которой ее можно считать формой химической коррозии. внешние условия и т.д.

Как основной вид коррозии металлов, так и корроз. среды. В результате все пов-ще сокращается с токсичной средой, рождаются некачественные и аварийные участки которые имеют малые размеры и дефекты.

В такой среде они представляют собой совокупность органических веществ, растворенных в замкнутой коррозионной среде.

Часто имеют место след-е выдел. микроорганизмов

а) Металл. среда (газ, р-н, паста)

различ. физ. и хим. состав.

б) неоднородность хим. / р-но к-го / разл. рН / эд. зон / электр.

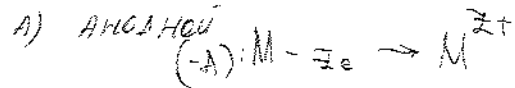
в) неоднородность электр. потенциалов. внешн. потенциал (не факт), разл. уров. мех. напряж. неравномерн. электр. ток

Кроме корроз. микроэлементов возможно выделение макроэлементов, контактная корроз.

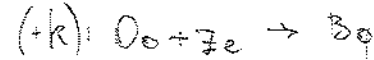
Мех-м элект-й корр-и связ-а к биол-ю и физ-к-к корр-к микро и макро элементов

Процесс электрохимической корр. порождается такими процессами, протекающими в гальв-к элем-х, если лишь отдельные электроны перемещаются внутри металла.

Процесс электрохимической корр. сов-т с сопряж-к (бальмовской) реакцией

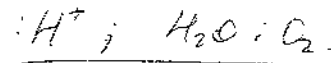


б) Катодной



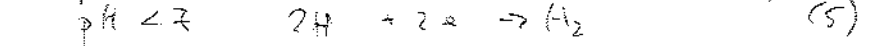
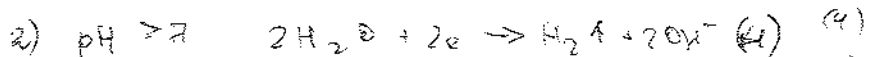
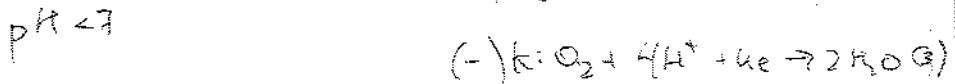
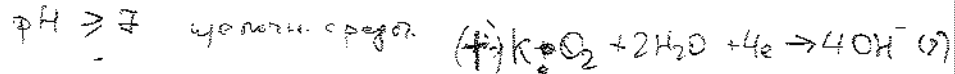
Окислители могут де потенциалов.

Наиболее распростран. окисл-ли свл.



до биол-ю только возможно

1) Водородная (кислотн. среда)



Корроз-ю свл. со сред-й водост. и моль-а кисл-а,  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

каж корр-и с поглощением кислорода,  
или анодной деноитрификацией

корр скорость растет с возр и конц  
каж - т корр-и с возр

В некоторых случаях корр в вод  
с водоз

Синтез. Вод р-и

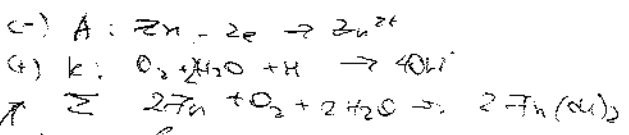
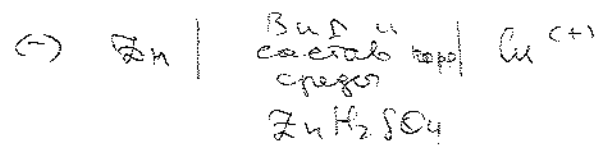
pH < 4. 5

pH > 6. 2

4 < pH < 6. 5 и 2

Чтобы избежать р-и,  
используем в основе электрохимич корр-и  
используем ингибиторы коррозии,  
пробвар-ио др - 2-5

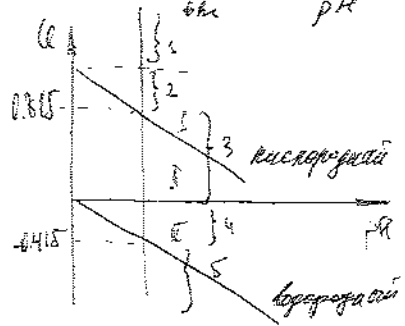
Схему, которую дает корр-и прочее  
защит-т экан-о схеме  
состояние гальванич-о элемента.



ε = 6pH = 0  
ε = 20  
ε = 20  
ε = φк - φа = φ<sub>вд</sub> - φ<sub>н+</sub> → φ<sub>вд</sub> > φ<sub>н+</sub>

Форм коррозии полярная. зависит металла  
раствор электролит рН. Путь,  
но или можно сказать - то  
вероятность рр-и пох или интк  
кат-к реакцией.

Фазы Пурбе предст собой график зависимости  
рН фактора



Если p<sub>H2</sub> = p<sub>O2</sub> = 1 атм

φ<sub>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub> = -0.059 pH

φ<sub>O<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O/4OH<sup>-</sup></sub> = +1.23 - 0.059 pH  
1.23 - 0.059

I φ<sub>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub> > φ<sub>O<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O/4OH<sup>-</sup></sub>

II φ<sub>O<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O/4OH<sup>-</sup></sub> < φ < φ<sub>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub>

корр-и водн-а с инертной средой,  
и взаимодействие с водородом.

III φ<sub>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub> < φ < φ<sub>O<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O/4OH<sup>-</sup></sub> → корр. металлами

То есть стандарт. потенциал, все металлы  
находятся на I пути, который из коррозии,  
сильнее pH от pH, чем pH, чем pH - водород-о  
и инертной среде, pH > 11 не кислая,  
и pH < 4 нейтр и среда

- 1) Металлы пассив. термодинамически стабильны, в эту группу относятся золото
- 2) В металлы высокой термодинам. инертности [Pt, Pd, Ir]
- 3) Металлы промежут. термодинам. инертности [Cd, Ni, Na, Sn, Pb] / Ag, Cu, Bi



которых наиболее  $\gamma$   $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\iota$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\omicron$ ,  $\pi$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$   
Трием же  $\gamma$   $\delta$  явля-ся  
клеточными структурами

Пассивной - позов-а ави-е и крив-о  
резкого уменьш. скорости перр-ш или-ов,  
при их контакте, с альбомин  
окисл-ми. Серами, полисульф  
Возник расст-ра  $O_2$   $H_2O$ ,  $Fe$   $K_2O$ ,  $K_2CO_3$  и др.

Но  $Ti$  сильной окисл. средой является даже вода,  
вещ-во возов-е наступ-е пассив. сост-я  
 $\gamma$  мет-в из-т пассиваторами

То при расе соедин-и образ-х замещения окиску,  
при пассив-и разлит-т окиску,  
сульфидацию, окисл-е и др. вост. пассиви и  
иже, наиболее важная окиску

Механизм пассива сложн и не решен-о точно,  
но сум-т 2<sup>о</sup> общепринятые теории:  
1) пленочная и 2) адсорбционная

Согласно пленочной, торможение коррозии имеет-т  
важн-и образ-ия на поверх-и  
окисной пленки, чаще всего окисной,  
или гидроксидной.

Согласно Адсорбтн теории наступ-е  
пассива-а осем-я сводится к  
перестройке поверхности окисл  
элементов и адсорбция  
Наступ-и пассив-и сло покрывает-х  
атомов, в результате образ-я  
хим. связей с адсорб. ми атомами  
кислорода.

Из этих теорий можно сказать, что в металлах  
некоторые имеют сильные вставки-е

Среди этих факт-в след-т отметить  
тампор (спит), как правило рн (слож),...

Повышене окис-т вана и только на  
корроз-е кислород. генерир-и,  
и не выводит с водород-и,  
имеет сильное влияние, состав электролита,  
также сильное влияние,  
Электролит. корр-я изст-о ускор-я  
в присут-е катод. кат-ва вещ-в,  
казов-а в сост. их рещств:  
стимуля, актив, ускор, к их числу  
относят окислители  $Cl^-$ ,  $Fe^{2+}$ .

Актив-а корр-и возникает от окисл.  
пленки кислорода, в резу-те которой  
окисл. пленка превр-я в сольву,  
которая очень хорошо растворяется в воде

Коррозия в естественных условиях

Атмосферная, подземная, биогенная  
эпокси, морская  
Все они прот-т по электрохим. механ,  
и как правило с кисл. генерир-и

Атмосфер корр-я протекает в сухую, и влажную,  
и морскую  
сухой прот-т по химическому механизму:  
 $2M + O_2 \rightarrow 2MO$

Влажной и морской прот-т по электрохим-у:  
 $2M + nO_2 + 2H_2O \rightarrow 2M(OH)_n$

6) протекает по электрохим-о механизму.

6) протекает в воде - н.

## Задания по коррозии

- рассмотреть способы защиты металлов от коррозии, их применение и измерение коррозионной скорости, методы измерения коррозионной скорости, методы измерения коррозионной скорости, методы измерения коррозионной скорости.

Способы защиты металлов от коррозии, их применение в промышленности и строительстве - это тема

Наиболее распространены следующие методы:

- 1) Методы воздействия на материал и коррозионную среду.

2) Группы электрохимических методов

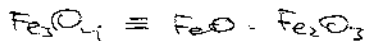
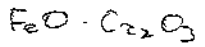
3) Группы комбинированных (или комбинированных) методов

Среди методов 1-й группы выделяют:

а) рациональные конструкции

б) легирование материалов

легирование металлами: Ni, Cr, Cu



### Обработка коррозионной среды

кислоты нейтрализуют

«щелочи» «нейтр» - деаэрируют (уменьшают количество кислорода)

Введение ингибиторов коррозии

ингибиторы коррозии - это такие вещества или соединения, способные снижать скорость коррозии

Строение на органической и неорганической, на адсорбционных и пленочных, но способу воздействия на коррозию, а также, на состав коррозионной среды, и скорости, и эффективности. Различают ингибиторы пассивирующие, катодные, анодные, растворимые, не растворимые, кислотные, нейтральные, щелочные. (по эффекту использования)

### Методы защиты металлов

Наиболее распространены следующие методы: лакокрасочные, металлические покрытия, электрохимические методы, органические покрытия, анодные, магнитные, керамические, краски.

Металлические по механическим свойствам являются анодными - по отношению к металлу покрытия, менее по отношению к металлу, они оказывают и катодный эффект, и электрохимический эффект, последний заключается в снижении скорости коррозии, если в покрытии имеются дефекты: трещины, поры, то разрушение самопроизвольное, т.к. оно будет идти только в этих местах.

Катодные покрытия - по отношению к металлу, по сравнению с металлом, являются анодами, поэтому при наличии коррозионной среды, если в покрытии имеются дефекты, то они будут разрушаться.

Электрохимический метод основан на явлении поляризации - анодной или катодной.

ЭТО В РАБОТЕ НЕ ПОКАЗАНО

используя стерж.

В железе и он имеет поперечную разность потенциалов и разность потенциалов.

В основе ферромагнитной защиты имеет камеру. поперечная, уменьшение поперечной разности потенциалов в меньшей стороне,

ком. защита - 2 способа:

- 1) защита - и защита констр. к стержню - у магнитной вилки, вст. пост. магн. защита вилки магнитным потенциалом
- 2) ферромагнитной - защита с помощью ферромагнитной вилки - это электр. а "перехватывает" электростат. поле, уровень нулевой магнитной индукции магнитный потенциал или магн. разность потенциалов.

Эта разность потенциалов защита, магн. "перехватывает" или "перехватывает"

Андреева защита

В основе Андреевой защиты, имеет Андреева защита - элемент поперечной разности потенциалов, защита в поперечной стороне, поперечная разность потенциалов в поперечной области поперечной разности потенциалов, ее защищает стержень, и к поперечной разности потенциалов, источник тока, применяя для легко проводящих и магнитных

Общая характеристика металлов.

В настоящее время известны примерно 10% металлов, из которых 85% являются металлами

Самородки Fe  
Zn и Cu (чирок) - Fe  
V - ванадий  
Ir - иридий окрас  
Cr - хром

Pd - палладий ("палада" аустралий)  
1 см<sup>3</sup> - 200 см<sup>3</sup>  
44 Ru (рутеный) - Россия  
105 Db - дубний

92 элемента существуют в природе  
наземной <sup>92</sup>Np получают с 1940 искусственным путем

бомбардировка урановыми ионами более легких я.

Водород. хим. элемент. В природе (земная кора) изотопов распространения  
термин: кварц  
массовый кварц - масс. доля. эи. в земн. коре

кварц	% массовые
35%	Fe
30%	O
15%	Si
13%	Al
4 · 10 <sup>-7</sup>	K
7 · 10 <sup>-8</sup>	Ra

Все элем. период. сист. защита магн. индукции и магнит - от магнитной кривой: магнеталью амфотеризации.

Элем. магн. которая расщепляется близкие к магн. и...

По виду законных орбит, магнеталью делится на s - ns<sup>2</sup>np<sup>1-6</sup> IA  
p - ns<sup>2</sup>np<sup>1-6</sup> IA  
d - (n-1)d<sup>1-10</sup> и p<sup>1-2</sup> IA  
f - (n-2)f<sup>1-14</sup> и d<sup>1-2</sup> и s<sup>1-2</sup>

7A металлы  
 8A неметаллы  
 9 металлы - переходные металлы - по первому уровню

за исключением IIB и VIII B переходные металлы

IIB - редкоземельные металлы

III B - Cu, Zn, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Po

платиновые металлы

d-металлы - переходные металлы

с близк. но разл. хим. свойствами

Аммиак - переходные металлы

Лантаноиды - лантаноиды

у d-металлов имеются s-орбитали, но они заняты электронами

Они связаны с тем, что s-орбитали имеют меньшую энергию, чем d-орбитали, поэтому электроны s-орбитали переходят на d-орбитали, так что энергия сист. минимизируется

стрелка в 4m периоде и Cr и Cu  
 4m, Ru, Rh, Pd...

Cr\* 4d<sup>4</sup>5s<sup>2</sup>

Cr 4d<sup>5</sup>5s<sup>1</sup> ↓ более устойчивая сист.

Pd\* 4d<sup>8</sup>5s<sup>2</sup>

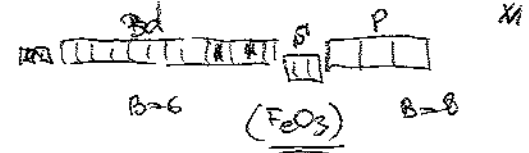
Pd 4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup> ↑ энергет. элем. у ком. вал. zē

Валент. возм-е элект-я числом орбит-й  
 кристалл. участие орб,  
 или числом орбит, образующих  
 д-металл орбит-й

Fe 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>

Ru

Os 4d<sup>6</sup>4f<sup>0</sup>5s<sup>2</sup>



миним. OsO<sub>4</sub>

Лантаноидные металлы

- у лантаноидов из-за их большого радиуса происходит уменьшение радиуса

ув-т к массе, это происходит в связи с тем, что с увеличением массового числа происходит увеличение радиуса

↑ z  
 Te R<sub>Te</sub> < R<sub>Zr</sub>  
 G R<sub>Zr</sub> ≈ R<sub>Hf</sub>  
 Hf R<sub>Zr</sub> > R<sub>Hf</sub>

Другие способы классификации металлов

A) легкие (Li, Be, Rb, Cs)

B) тяжелые (Ba, Th, Ta)

B) Редкоземельные металлы РЗМ  
 Sc, La, Y, etc.

Г) переходные металлы Ti, Cr, Ni, Cu, W

Д) радиоактивные металлы Po и Ra

Новые металлы

которые имеют применение в тех. зонах  
 Ti, Cr, Ni, Cu, W

применяются в связи с тем, что имеют высокую к. пр-в

W, Re, Mo применяются в связи с тем, что имеют высокую к. пр-в

С, Zn, Та - рассеянные  
из-за малых колич-й в земл-коре,  
и отсут-я пром-ой  
примесей руд

Природные соединения Me.

из-за высокой хим-й акт-и добыв-я метал-в  
всирез-я в виде прим-ой минералов

Агломерат неско-х минералов  
представляет горную породу.

Руда - минералы, образ-е содержит-е  
метал-ов в таких колич-х  
при которых возможно пром-е  
использ-е и она эконом. целесообраз-а.

В свобод-ом виде сера, желта, платина,  
ртуть, медь  
в виде самородков рассеяны

По хим. составу руды подразд-я

а) Оксидные:  
простые FeO, рутил ZnO, бадделит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (боксит)  
сложные FeO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хромитовый концентрат = Fe(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

б) Карбонатные:  
Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = Cu<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
MgCO<sub>3</sub> - магнезит  
CaCO<sub>3</sub> -

в) Сульфидные и фосфидные руды  
использ-я редко, из-за редк-и, редк-от  
сод-я примесей.

г) Силикатные - очень устойчивы (трудно отд-ть)  
3BeO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6SiO<sub>2</sub> зиркон  
ZrSiO<sub>4</sub> - циркон

д) Сульфидные руды - полиметаллические, как правило.

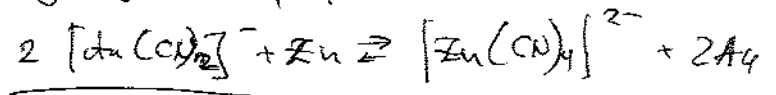
ZnS - цинковая обманка  
FeS<sub>2</sub> - железная пирит

е) Галенное (галенитовые) руды  
т.к. используют для получения металлов

ж) Углеродные руды - с примесями серы-м  
основного компонента и металлов. примесями

Методы получ-я металлов

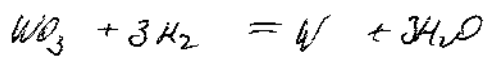
1) Гидрометаллургия  
вотщеление металлов более активных металлов  
из водного р-ра.



дицианоаурат I

2) Пирометаллургия  
восстановление металлов при высокой  
темпер-е в присут-и углерода

процесс протекает в газ-й среде.  
сильно смещеное равнов-е



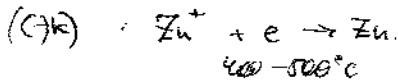
3) Электрометаллургия.  
элект-з водных р-ств-в электро  
металл. и электр. расплавов.

4) Тирозэлектрометаллургия: Вод-т  
любой метал. только из нек-х солей  
также применяют для получ-я акт. металлов  
Na, K, Mg, Al, Rb



Состав электролитической ванны,  
основной фаз. катод. является соль АНАЛОГА

$LiCl - KCl$  электролитический расплав.  
↓ : ↓ температур. сплав. меньше.  
расплав. температур. плав. точек метал-в.



$Nb, Ta \approx M$   $K - Mo$   $t = 750^\circ C$   $\eta = 80\%$

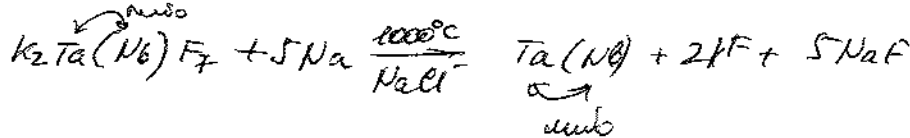
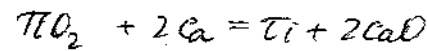
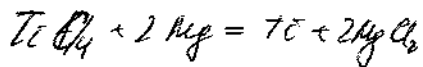
Состав % (массов)

9-10:  $(K_2Nb_2F_8), 4-8 (M_2F_7), 2-12 (KCl)$   
или 57 (кг)

оксиды ред-т для увеличения  
сверхпроводимости, и увелич. силы  
тока без кат. эф.

Металлы - термостойкие - востан. металлы  
более активными металлами

Na, Ca, Mg, Fe. концентрат алюминия



Методы очистки металлов

очистку метал-в получают рафинир-м.

Технолог. примеси в сплав. метал.  
O, H, N, S, F

Сам способ получения. позволяя + очистка  
от нежелательных примесей

1) Электрометалл получают  
сильнее от S, Fe.

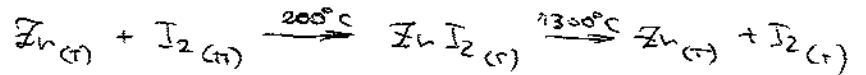
2) Фтор-содерж. металлы, содержат  
кислот. металлы получают с помощью  
флюса

3) Рафинирование. Вирт переносов.  
процесс электролитического  
переноса, электр. пучком в вакууме.

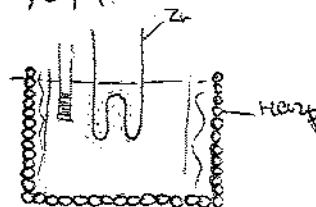
4) Зонная плавка. метод кристаллов:  
исп-т для полупроводн-в Ge и  
кремния, основой на: примеси  
вызывает ступени раствор-я  
в процессе кристалла

5) Излучение радиации  
широкая распр. в области  
красн. инфракрасн.

получают ядро чистой циркония



N, O, H.



Порошковая металлургия

прим. для очистки тугоплавк метал-в и  
изд-я невод размера.

Пудра Титана или Циркония гидрируют,  
получают гидрид метал, разлагают

затем просеивают (главн. частицы осколки рожн).  
 Фракцию пресуют для получения брикетов,  
 а их подвергают терм. обраб.  
 иногда сублим-т,  
 т.е. осуществ-т горячее прессование,  
 влажность 95% от теор. влаж. ме

Общие физические свойства ме.

1) Наличие у металлов связи  
 металл-и.  
 Мет. имеют крист. строение.

Внеш. вал.  $\bar{e}$  могут эл-ми проводимости  
 или электр-м газам,  
 когда во в-дании. За-а мет. элект  
 обобщаются

При прилож. к ме электр. тока,  
 эти  $\bar{e}$  получают направ. движение.  
 Соед-е ме. с напр. св-ем-м  
 эл-в могут электрической проводим.  
 Путь электр. эффекта  
 проводимости - эффект Келла

Тепло  
Проводимость графа

~~не характерно~~

эл. пр-в.  $d$ -проводники,  
 диффундируют от атома к атому.  
 В чистом виде мет. связь  
 наглядн у  $\rho$  мет.  
 у  $d$  мет. имеет место  
 б-ль ковал. мет.

Связ-о с тем, что у  $d$  мет  
 могут об-б-з-я и  $d$  электр,  
 и эти  $d$  электр, сост-т долю ковал-и  
 связи

С ковал. св. мет. связь имеет  
 сходство,  
 образуется по механизму обобществ-я,  
 но отлич-ся тем, что метал. связь  
 об-б-з-я многоцентричной,  
 элект-т многонаправл-те и ковал-те  
 дв. связи

Все мет. имеют отриц-и коэф.  
 температур. электр. провод.  
 Уменьш. электр. с возрастани-и  
 температур-и

Связь остатков  $\bar{e}$  друг с другом  
 посред-и электр-в провод-и  
 обуслав-т теплопроводн. металла.

Св-го между тепло-электр-  
 провод и темп-и  
 осуществ-л. з-м  
 гильберта Франца Лоренца

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = \text{const} = 2,4$$

$\lambda$  — тепло  
 $\sigma$  — электр  
 $T$  — темп

контакт-и потенциал  
 обусловлен разлнкой концентр  
 элек-в провод-и и разлнн. работой  
 выхода,  
 он возникает при контакте металлов  
 и зависит от темпер. растёт.

У некот-х гор метал. наличие  
 след-я в-в завис-и, эти след-я  
 ископол-я в центр. измер. темпер.

термопара

Pt - (Pt-Rh)  
 W - Re } очень точн. в  
 W - Cu

Электронная эмиссия  
когда в процессе выходя эл-в из ме.

если элек. сообщ. энерг. в виде  
лучист. тепловой или при столк.  
с част. выс. энергии,  
эл-н покинут ме  
энерг. необход. для разрывов вих. электр.

Термоэлектронная эмиссия  
выход под действием тепл

Электронно-ионная эмиссия  
выход, при разрыв. в глуб-и вакуума.

Структура металлов.

Кристаллическая структура металлов относится  
к кубической сингонии (прост. куб, оцк, ГЦК) и гексагональной  
сингонии (ГГК)

Многие металлы образуют полиморфизм,  
образуют аномальные модификации,  
 $\alpha$  и  $\beta$  железа оцк реш.  
 $\delta$  железа ГЦК реш.

Характеристика кристаллической структуры  
реакции:  $Na + H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2 \uparrow$

Общие механические свойства

Общ. мех. св-ва.

Твердость  $h$   
Ударная вязкость  $ak$ .

осн-е мех-е хар-и полукр-т  
при реф-ии раст-я образ-в  
на исп-т-к машинах с  
сдвиг-й деформацией  
напряжения и деформации.

$\sigma \sim \delta$ ,  $\sigma = E \delta$   
↑ коэффициент Юнга  
 $\sigma = \delta E$   $\delta$  - Гук.

деформация  $\delta = \frac{\Delta l}{l}$

Твердость - есть сопротивление  
проникнов-ю в данное тело,  
другого тела.

$H_B$  твердость по Бринелю

$HRC$  Роквеллу (100 шкала твердости Мосса)  
105 - макс. твердость алмаза

Ударная вязкость - это  
работа необход-я для разрыва [Дж/см<sup>2</sup>] [Дж/м<sup>2</sup>]  
1 кв. см. сечения образца ударом.  
его сопротив-е ударному и знакоперемен-и  
нагруз-и.

- В общем случ-е, зависят:
- 1) предметом обработки металлов.
  - 2) от температуры.
  - (с возр. темп. увел. пласт. мат.)
  - 3) от крист. структ. мат-ла  
и наличия в ней дефектов:  
вакансий, дислокаций.

Обще-количественные св-ва металлов:  
рассеивание на примесях, зернах и т.д.,  
с окисл-ми, кислот-и, черными  
металлами

Хим. повед. больш-а мет-б опре-ел  
общими аспектами.

1. Видом металла (его активности)  
которую можно харак-ть либо  
 $\Delta_f G^\circ$  переходный металл, либо  
 $\varphi_{M^{n+}/M}$  - потенциал металла.

2. Исходящие поверхности (наличие или отсутствие  
на ней окислительных пленок)  
хар. с окс. пл. ZnO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

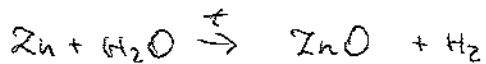
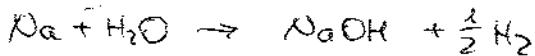
3. От вида реагента (кислота, щелочь, окисл и др.),  
его концентрации и температуры

4. Свойства продуктов взаимодействия

Больш. мет-б в своб-и сост-ии  
облад-т уд-й энерг. и дв-я  
восст-я, реаг-т с кисл-ми,  
серей, галогенами, облада-т  
большой электроотриц-ю.

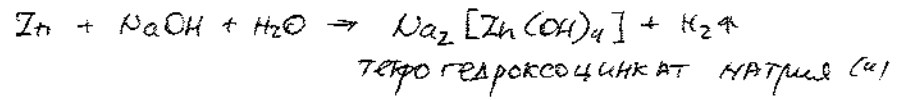
Мерой хим. актив. метал-а  $\Delta_f H^\circ$  -  $\Delta_f H^\circ$   
а  $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - TS$

окислитель	$\Delta_f H_{298}^\circ$	$\frac{kJ}{моль}$	311,5	-272,1	-798	1097						
			CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO						
	K	Ca	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Cu	Hg	Ag	Au
	←			H		→						
	$\varphi_{M^{n+}/M}$			х. актив. раст.		х. актив. пад-т.						



Во щелочах реаг-т мет-б облада-е  
амфот-и свой-ми.

Zn, Al, Cr, Sn, Pb, Cu - амф. свой.



при помощи реакции побергите  
щелочность.

тетрагидроксицинкат



« кислотами образ-т амфот-и мет-б,  
характер их опре-ел видом, конц, т°

Кислоты разбит на 2 группы

I - кислоты окисл-и характер  
необладают окислит-ми свой-ми

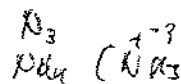
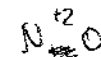
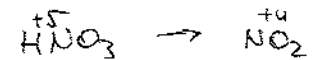
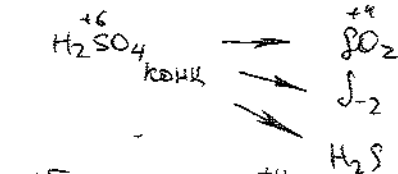
II HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sup>+</sup>)

III - кислоты, окисл-и кот-х облада-т  
окислит-ми свой-ми.

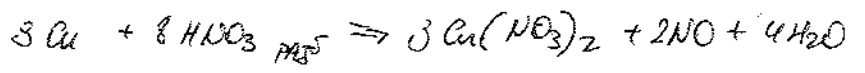
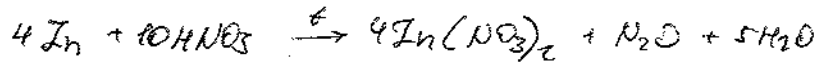
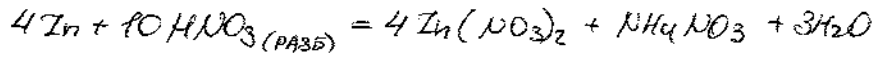
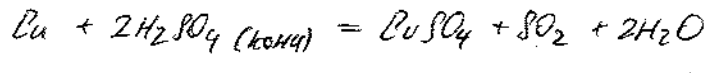
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц., HNO<sub>3</sub> конц. (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

Спервой I гр-я реаг-т в не окисл-и.

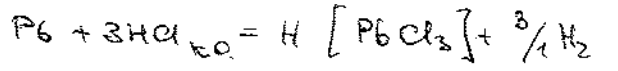
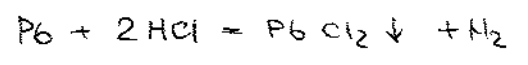
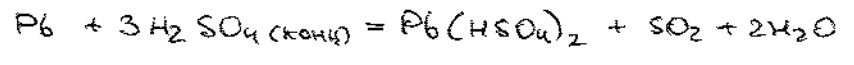
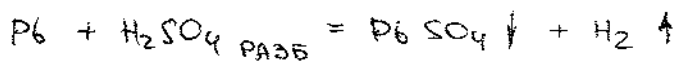
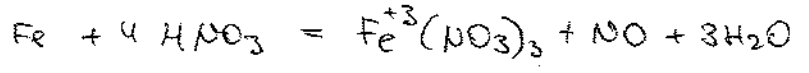
Со II гр-я реаг-т также не с  
повыше-еи знач-еи потенциала.



Чем выше концентрация кислоты, тем больше в смеси содержится NO<sub>2</sub>



Мет. II ~~сразу~~ — ~~первич. металлы~~ ~~взаим~~ окисляются до окисл. степен. окисл.



Оксиды металлов II ст. способ. пассив. Многие металлы (если есть оксиды) в пленку то они её пропускают, если нет, то формируют, пассивация легко Ti, ~~Fe~~ Cr, Al, с образ. оксидных пленок не раств. в воде.

Окисл. способ. атом. кисл. знач-о усилив-я в присут-ии HCl, царская ~~кислота~~

Растворы в металл. соединениях. Спектры и диаграммы плавк-и.

Будем рассм-ть 2<sup>ю</sup> компонентную систему.

Металлот могут образ-ть между собой р-р-ю как в тверд-м так и жидк. сост

а) Отсут-е или очень малые взаим-е → прив-т — не обр-т гомоген-к р-в зате в жидк. сост, — они дают расширяющиеся фазы — ликвации.

Пример: металлы Al и Pb  
Al — Sn  
In — Pb

б) Более сильное взаим-е прив-т к тому, они образ-т непрерыв-й рядовых жидких р-в, которые при кристал-ции образ-я гетер-я сист-а (метв. р-в) из кристаллов отдельных компонентов.

в) Еще более сильное взаим-е прив-т к тому, что они обр-т р-р-ю как в тверд-м так и жидк. сост-и. Нерте-я сталя.

Очень сильное взаим-е прив-т к обр-ю интермет-х соедин-й. Интерметаллоиды, которые имеют свойств-ю кристал-ю структуру, и отлич-е от орг-к компонентов свойства.

Оурисохим-й аналу



линия CED - линия солидус

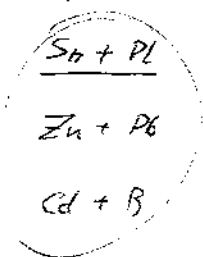
т. Е называется эвтектикой

$$L = B + 1 - \varphi$$

Из диаграмм состав-я можно опред-ть не только состав равн-х ~~состав~~ но и их количество для этого использу-я правило рычага.

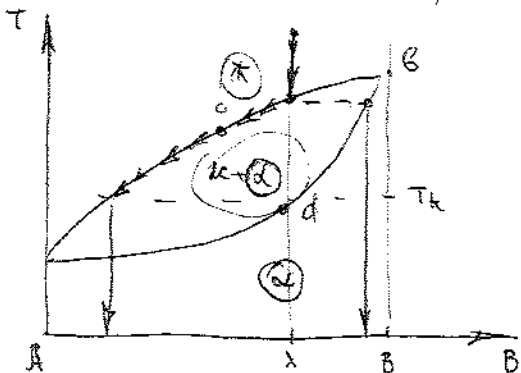
Фигуративная точка ответ-я еулиари. составу систем  $n$ , делит ноду  $nH_2O$  соединяющую фигуративные точки равнов-х  $\varphi_{01}$  на части обратнопропорцион-е кол-ву этих  $\varphi_{01}$ .

$$\frac{m_{\varphi_1}}{m_{\varphi_2}} = \frac{v_2}{v_1}$$



Значит  $\varphi < 0.5d$   
Допавт замес-я в крист. реш-ю р-ия  $v_{к-я}$  атомов раств-о  $v_{вещ-ва}$ .  
 $H_2SO_4$   $Pb_2SO_4$   
 $Cu_2SO_4$   $PbSO_4$

Сплавы с образ-м твердых растворов



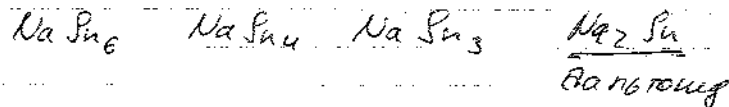
ACB - линия ликвидуса  
механ-я проч-сть  $>$  прочн. шнуров  
всёжко механ. возд-е стремит-ся  
сдвинуть плоские слои  
в тверд-к р-к решетка  
деформи-я, поэтому она  
бол-е сопротивл. сдвиг.  
лик-е решит.  
загрязн-е перем-е элек  
что умень-т элек-тв.  
разл-т а) тверд-к р-ра  
от-от раст-я  $\varphi$   $v_{вещ-ва}$   
раскол-е в  $v$

Пример металлургического соединения

Этот вид диаграммы можно рассмотреть как совокуп-ть 2х диаграмм состав-я эвтектического типа

состав интерметалл-к соединений не накапливается в зависи-и с  $v_{металлов}$  образующих их металлов

В кач-ве примера образ-я интерм-к



Исследов-ть интерметалл-к подтвержд-я образ-я крист-й реш-и ответ-я типа

Свойства интерметаллидов резко отличаются от свойств составляющих их металлов.

Они гораздо более твердые, более хрупкие, чем исход-е металлы, их электропровод-ть обычно меньше таковой, чем компонентов

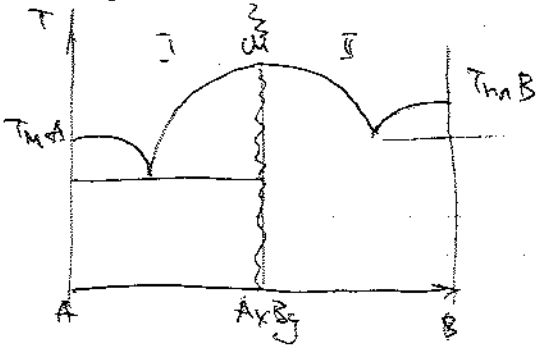
Интерметалл-е соедин-я используют в технике-и заготовки (вальтошеграммы) и используют в термодинамике

Металлы могут образовывать 3<sup>ю</sup> группу интерметалл-к соедин-я  
а) плавящиеся без разложения (соед-я существуют в широте до темп-ры плавления)  
при этом на диаграмме имеется двойной максимум.

при ... и составе твердой и жидкой фаз, в т.ч. ...  
свн. ...  
плав-е ...

конгруентности  
(кат, состав - и")

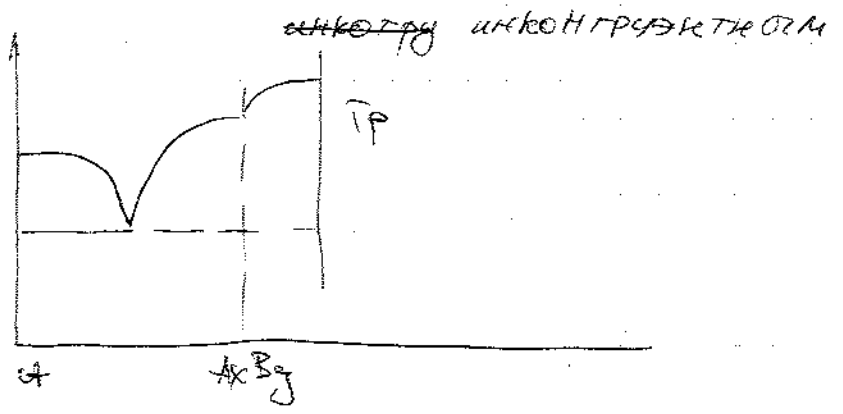
Темпер-я максимум на кривой Ликваруса называется эвтектикой



б) состав плавильная с разло ...

если состав ... не ...  
темпер-я ... максимум на диаграмме ...

состав твердой и жидкой фаз не совпадают, что ...



инконгруентности

Состав образ-ся ...

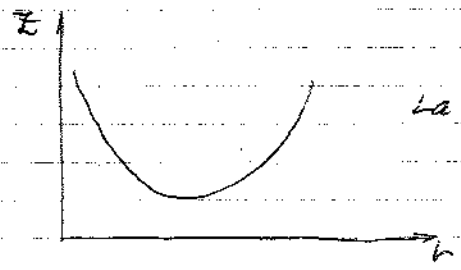
Обзор фаз-х и хим-к свойств d-металлов

- ④ период  $3d^{1-10} 4s^2$
- ⑤  $4d^{1-10} 4f^0 5s^2$
- ⑥  $5d^{1-10} 5f^0 5g^0 6s^2$

лантаноидное сжатие

элементы 5 и 6 периода по свойствам ...  
пример лантаноидное сжатие

Специфика свойств d-металлов опре-я тем, что ...  
5 е ... радиусов атомов.



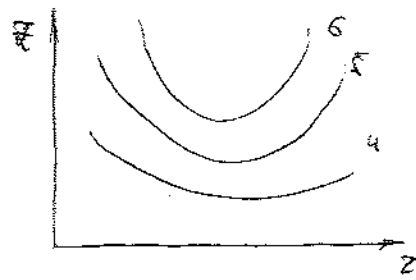
минимум соответствует середине периода.

Радиус d-мет. проходит через минимум

для 4 пер. минимум менее ...  
для 5 пер. более ...

при ... Tр ...  
60 на ...





Проекция  $\vec{e}$  с  $S$  на  $xy$ -плоск.  $\vec{p}$  никак не влияет на физ. свой-ва.

Миним. потерь энергии как  $Mn, Th, Re$

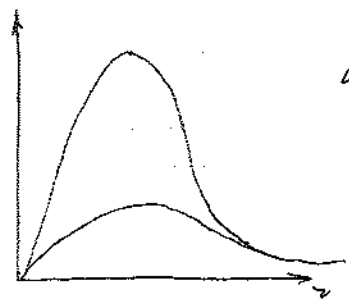
Этот эффект

Для d-металлов характерно явление полиморфизма, наличие различных типов кристалл. решеток в зависимости от модификации.

морф. обозначения буквами  $\alpha, \beta, \gamma$

для  $Ti$ ,  $Ti$  перекрест  $\gamma \gamma \gamma$   $882^\circ$   $\alpha \beta \gamma$

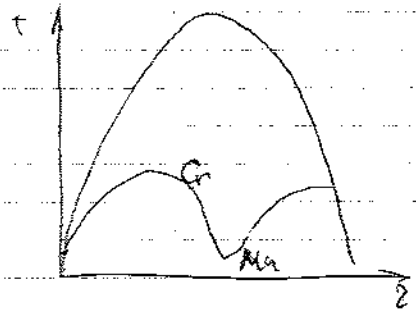
Изменение плотности d-металлов. Плотность твердого тела отражает степень упаковки атомов кристаллической решетки.



изменение плотности

Измен. теплопровод.

Физическая энерг. связь. менее атомными, являются такие физ. свой-ва, такие как  $T_{провод}$  и деформационная способность кристалла



Модуль Юнга также закономерно изменяется в зависимости от пор. размера. Изменяется удельное сопротивление или электропроводность. Среднее метал. крист. определяется его, и электрич. свой-ва: электропроводность, удельное сопротивление, а также сопротивление.

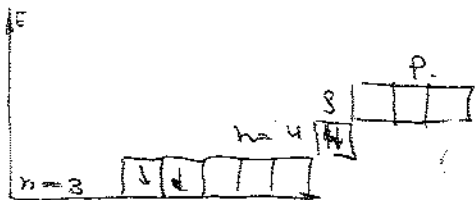
На кривой зав. уд. сопр. от пор. размера наблюдаются резкий пик у  $Mn$ , менее резкий  $Th$  (железистый) и очень малый у  $Re$  (железистый)

Работа выхода электр-в у d-металлов - общий вид зависимости сопротивления

Обычно квант-е свойства d-металлов

Определяется степенью заполнения эл-в d-орбит-й, а также возможны возбужден. d-э-э и  $f \rightarrow d$

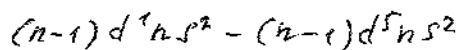
Пример: Ti  $3d^2 4s^2$



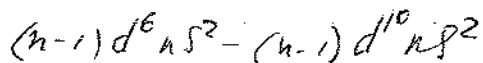
происхождение и расщепление всегда происходит в пределах уровней.

для d-металлов характерно образование соединений с низкой валентностью, промежутой валентностью и высшей валентностью.

d-металлы делятся на 2 семейства.



для этих металлов харак. в Mn Te Re  
сост. высш. степ. окисл.



для Fe, Co, Ni, Cu, Zn ... Ag, Au  
эти соединения мало характерны

в сост-ии с этими, все соединения d-металлов

а) высшей степ. окисл. d-мет. +4, +6

б) промежутой степ. окисл. +3, +4.

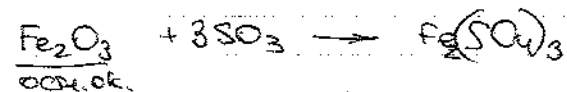
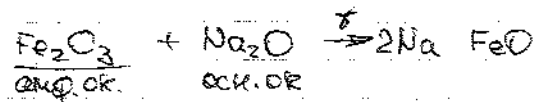
в) низкой степени окисления +1, +2

соед. d-м-в высш. ст. окисл. в хим. реак. могут выступать как окислители.

в соед-х с пром-й степ. окисл. могут выступать как окислит и как восстанов-и

Железо Fe имеет ст. ок. +2 +3 +6

$Fe^{+3}$  образ-т амфот. свойствам.



соед-я d-мет. имеют измен. окисл. в окислит-о-восст-е р-х ведут себя как восстановители.

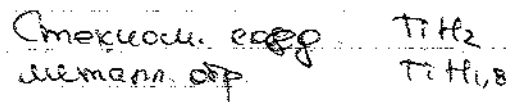
### металло-образующие соединения

для d-мет-в хар-но образ-е с элем-ми окислит-ми с отриц-ко долевой электроотриц-ми

о таких как S, N, C, Si, B соединений по свойствам, каковы находясь в-ва металлов. переходные металлы

### металло-образ-е

харак-га образ-т значит. широтой области температуры.



эти соединения проявляют электр. макс.

многие из них переходят в сост-е сверхпроводимости

а) для многих растворяются в сильных мет., образ-т амфот. растворы

Опрез при кристал-ин

смет-о-обр-е снес-д  
у которого в образе дна в первую  
сторону у-м д-электро

Пример:  $\pi$   $3d^2 4s^2$   $TiCl_2$

д.с. электроны переходят в состояние  
сверхпроводимости, благодаря тому, что  
оттесняются иди экранируются.  
Активность ~~д~~ д-эл-в до левые p-эл-в

поэтому с  $Ni, S$  в первую очередь.

---

билет состоит из 2х вопросов и задания 30 билетов  
доп. вопросы по всем элект., элект-м, ~~контр~~  
контр.

