

Развитие представлений о строении атома. Модель атома Резерфорда. Теория Н. Бора. Уравнение волны Л. Де Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга. Квантовомеханическая теория строения атома. Квантовые числа. Волновая функция

Наличие в атоме массивного, но малого по размерам (по сравнению с атомом) положительного электрического заряда – ядра. ($\approx 10^{-12}$ см, размер атома

10^{-8} см). Исходя из этого Резерфорд построил планетарную модель атома (в центре атома находится положительно заряженное массивное ядро, а легкие отрицательные заряды (электроны) вращаются по различным орбиталиям вокруг этого ядра.)

Первый постулат Бора: атомная система может находиться только в особых стационарных или квантовых состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия. В стационарных состояниях атом не излучает. **Второй постулат:** При переходе атома из одного стационарного состояния в другое, излучается или поглощается квант с энергией, равной разности энергий этих состояний.

Де Бройль предположил, что двойственной природой обладает не только свет, но и любой мат. объект. Длина волны любого движущегося объекта: $\lambda = \frac{h}{mv}$. В случае наблюдения за объектами микромира: воздействие на них фотона (для определения координаты), ее скорость меняется.

Принцип Гейзенберга: Невозможно одновременно точно определить координаты

частицы и ее импульс. $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$ (аналогично y, z). Где дельты –

погрешность определения координат, погрешность определения проекций импульса на оси координат. Для волн Де Бройля:

$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \sin 2\pi\nu t$, где вторая пси-амплитуда волн Де Бройля (координатная волновая функция).

Квантовомеханическая теория строения атома. Уравнение Шредингера. Волновая функция. Квантовые числа. Формы s-, p-, d- атомных орбиталей.

Квантово-механическая модель атома не обладает наглядностью. Законы движения частиц в квантовой механике выражаются уравнением Шредингера. Уравнение, связывающее энергию системы с ее волновым движением. Стационарное уравнение

Шредингера для одной частицы:
$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi$$
, где U – пот.

энергия частицы, E – ее полная энергия. $|\psi|^2$ – вероятность нахождения частицы в

данном месте пространства. Для волн Де Бройля: $\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \sin 2\pi\nu t$, где вторая пси-амплитуда волн Де Бройля (координатная волновая функция).

В квантовой механике каждая АО характеризуется 3-мя квантовыми числами. Главное квантовое число n может принимать целочисленные значения от 1 до бесконечности.

Оно определяет номер энергетического уровня, интервал энергий электронов, находящихся на данном уровне, размеры орбиталей, число подуровней данного энергетического уровня, в ПСЭ тах значению n соответствует номер периода.

Орбитальное квантовое число l определяет орбитальный момент количества движения

(импульс) электрона, точное значение его энергии и форму орбиталей. Может принимать целочисленные значения от 0...n-1. Каждому численному значению l соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное обозначение (s, p, d, f). Магнитное квантовое число m определяет возможные значения проекции орбитального момента количества движения электрона на фиксированное направление в пространстве. Принимает отрицательные и положительные значения l, включая 0. Общее число значений = 2l+1. От значения m зависит взаимодействие магнитного поля, создаваемого электроном, с внешним магнитным полем. В общем случае m характеризует ориентацию АО в пространстве относительно внешней силы. Общее число возможных значений m соотв. числу способов расположения орбиталей данного подуровня в пространстве, т.е. общему числу орбиталей на данном подуровне.

S-орбитали имеют форму сферы (характеризуются l=0, m=0), P-орбитали – гантели (объемные восьмерки) – l=1, m=-1,0,1. (3 АО, расположенных вдоль осей координат). d-подуровень – l=2, m=-2,-1,0,1,2. 5АО, dx²-y², dz².

Собственный момент импульса электрона – спин. Может принимать только значение = ½. Проекция вектора спина на опред. направление внешнего поля наз. спиновым квантовым числом, ms=±1/2. Спин – проявление релятивистских эффектов на микроскопическом уровне.

Строение многоэлектронных атомов. Принцип наименьшей энергии. Принцип Паули. Правило Хунда. Правило Клечковского. Электронные и электроно - графические формулы атомов элементов в основном и возбужденных состояниях.

В многоэлектронных атомах, как и в атоме водорода, состояние каждого электрона можно характеризовать квантовыми числами. Межэлектронное отталкивание приводит к тому, что энергия электронов, имеющих одно и то же значение n , но разные значения l , становится различной. Последовательность заполнения е подуровней определяется принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

Принцип наименьшей энергии: заполнение электронами АО происходит в порядке возрастания их энергии. Установлена энергетическая диаграмма для различных АО в много-е нейтральных атомах, находящихся в основном состоянии (с наименьшей энергией). **Правило Клечковского:** энергия АО возрастает в соотв. с увеличением $n+l$. При одинаковом значении суммы энергия меньше у АО с меньшим значением n .

Принцип Паули: в атоме не м.б. 2 е с одинаковым значением 4х квантовых чисел. Этот набор значений полностью определяет энергетическое состояние е. 2 е, находящихся на одной АО называются спаренными. Общее число орбиталей на эн. уровне со зн. $n = n^2$. Следовательно, max электронная емкость = $2n^2$.

Правило Хунда определяет последовательность заполнения АО е в пределах одного подуровня и гласит: При данном значении l (в пределах 1 подуровня) в основном состоянии электроны располагаются т.о., что значение суммарного спина атома max (на подуровне должно быть max число неспаренных е).

Распределение е по разл. АО называют е конфигурацией атома. **Эл. конфигурация** с наименьшей энергией соответствует основному состоянию атома, остальные конфигурации относятся к возбужденным состояниям. ЭК атома изображают 2мя способами: в виде е формул и е-графических диаграмм. При написании е формул используют n и l . Подуровень обозначают с помощью n и l (буквой). Число е на подуровне характеризует верхний индекс. Например, для основного состояния атома водорода: $1s^1$

В случае е-графических диаграмм распределение е по подуровням представляют в виде квантовых ячеек. Орбиталь принято изображать квадратом, около кот. проставлено обозн. подуровня. Подуровни на каждом уровне д.б. немного смещены по высоте (энергия различна). Электроны изображаются против. стрелками в завис. от значения спина. С учетом структуры ЭК атомов все известные Эл. в соответствии со значением орбитального квантового числа последнего заполняемого подуровня можно разбить на 4 группы: s, p, d и f-элементы.

Отклонения от правила $n+l$ наблюдаются у нек. элементов – это связано с тем, что с увеличением главного квантового числа различия между энергиями подуровней уменьшаются.

Периодический закон Д. И. Менделеева. Периодическое изменение физических и химических свойств элементов. Основные энергетические характеристики атома: энергия ионизации, сродство к электрону. Электроотрицательность. Закономерности их изменения в периодической системе элементов.

В настоящее время ПЗ формулируется: свойства хим. элементов, а также форма и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов. Каждый из периодов (исключая первый) начинается типичным металлом (щелочной группы) и заканчивается инертным газом. В периоде, с увеличением заряда ядра наблюдается изменение св-в от металлических к типично неметаллическим, что связано с увеличением числа e на внешнем энергетическом уровне.

В группах объединены элементы, имеющие сходное строение внешнего эн. уровня. Эл-ты аналоги (в 1 группе) проявляют схожие хим. св-ва. Т.о., при послед. увеличении зарядов атомных ядер периодически повторяется конфигурация ЭО и, как следствие, периодически повторяются хим. св-ва элементов. В этом заключается физ. смысл периодического закона.

Номер группы, как правило, указывает на число e , способных участвовать в образовании хим. связей (валентные электроны). – физический смысл номера группы. Важнейшие характеристики атомов: размеры, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

Атомные радиусы - Орбитальные радиусы атомов изменяются периодически. В периодах, по мере роста заряда ядер ОР уменьшаются (при одинаковом числе эн. уров. в периоде возрастает заряд ядра, а след., и притяжение e к ядру.). В группах с ростом заряда ядер ОР атомов увеличиваются. В главных подгруппах такое увел. происх. в большей степени.

Энергия ионизации – минимальная E , которую требуется затратить на то, чтобы удалить данный e с АО невозбужденного атома на б.б. расстояние от ядра без сообщения ему кин. E . ($\text{Э} + E \rightarrow \text{Э}^* + e$), E – в кДж/моль. E хар-ет спос. ат. удерж. e – важная хар-ка его хим. акт-ти. Для много- e атомов можно рассматривать несколько E , соотв-х E отрыва 1, 2, 3... e . (в периодах E увел., в группах уменьшается). **Потенциал ионизации** – разность потенциалов, под воздействием которой e обретает E , соотв. E ионизации, измеряют в вольтах.

Сродство к e атома – энергия, которая выделяется (или затрачивается) при присоединении в нейтральному атому e с образованием отрицательного иона: $\text{Э} + e \rightarrow \text{Э}^* - + E$, в кДж/моль. **Сродство к e** считают положительным, если присоед. сопр. выделением E и наоборот. Зависит от e стр-ры атома. Наибольшим сродством обладают Эл. гр. VIIA (галогены). В подгруппах сверху вниз уменьшается, но не всегда монотонно.

Электроотрицательность. Это способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе e , участвующие в образовании хим. связи.

В периоде эо возрастает с увеличением порядкового номера, а в группе, как правило, убывает по мере увеличения ядра. Т.о. наим эо – s-эл. 1-ой группы, наиб. – p-эл-ты 6, 7 групп.

Химическая связь. Зависимость потенциальной энергии от межъядерного расстояния в двухатомной молекуле. Виды химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, кратность связи, валентный угол. Водородная связь.

Химическая связь – совокупность взаимодействий атомов, приводящая к образованию устойчивых систем (молекул, комплексов, кристаллов.). Она возникает, если в результате перекрывания е облаков атомов происходит уменьшение полной энергии системы. Мерой прочности служит энергия связи, которая определяется работой, нужной для разрушения данной связи.

Виды хим. связи: ковалентная (полярная, неполярная, обменная и донорно-акцепторная), ионная, водородная и металлическая.

Длина связи – расстояние между центрами атомов в молекуле. **Энергия и длина связей** зависят от характера распределения Эл. плотности между атомами. На распределение е плотности влияет пространственная направленность хим. связи. Если 2-х атомные молекулы всегда линейны, то формы многоатомных молекул м.б. различны.

Угол между воображаемыми линиями, которые можно провести через центры связанных атомов называется валентным. Распределение е плотности так же зависит от размеров ат. и их эо. В гомоатомных Эл. плотность распределена равномерно. В гетероатомных смещена в том направлении, которое способствует уменьшению энергии системы.

Между молекулами, валентно-насыщенными в обычном понимании, на расстояниях, превышающих размеры частиц, могут проявляться электростатические силы межмолекулярного притяжения, или так называемые силы Ван-дер-Ваальса. Как показывают квантово-механические расчеты, Епр. определяется суммой ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий: $E_{пр} = E_{ор} + E_{инд} + E_{дисп}$. Ориентационное вз. проявляется между полярными молекулами, которые при приближении поворачиваются (ориентируются) друг к другу разноименными полюсами так, чтобы пот Е сист. стала мин. Индукционное взаимодействие связано с процессами поляризации молекул окружающими диполями. Дисперсионное взаимодействие возникает у любых молекул, независимо от их строения и полярности. Вследствие мгновенного несовпадения центров тяжести зарядов е облака и ядер образуется мгновенный диполь, который индуцирует мгновенные диполи в др. частицах. Силы притяжения Ван-дер-Ваальса – дальнедействующие. На небольших расстояниях между молекулами заметными становятся близкодействующие силы отталкивания (силы Паули), которые возрастают при сближении частиц. **Для неполярных молекул**

Е межмол. взаим опис.: $U = -\frac{a}{l^6} + \frac{b}{l^{12}}$, где l-расст-е между мол., а и b – пост.,

завис от прир вещ-в. U_0 – Е взаим. молек. на равновесном расстоянии. ...

$\leq 1 \dots 5 \text{ кДж/моль}$, т.е. по сравнению с ковалентной связью межмолек. взаим. оч. слабое. Промежуточный характер между валентным и межмолекулярным взаимодействием имеет **водородная связь**. Она хар-на для жидкостей, в состав молекул которых (вода, спирты, кислоты) входит положительно поляризованный атом водорода. Малые размеры и отсутствие внутренних е позволяют атому Н вступать в доп. взаим. с ков-но с ним не связ. отриц-но поляризованным атомом др. молекулы. Такая специф. связь имеет черты электростатич. и дон-акц. взаим. и прив. к обр. ассоциатов молекул. Е водородных связей невелика ($8 \dots 80 \text{ кДж/моль}$), и в области выс. т-р эти связи практически не существуют.

Ковалентная связь. Механизм ее образования(обмен и донорно-акцепторный) Метод валентных связей. Гибридизация атомных орбиталей. Полярность связи. Электрический момент связи и молекулы. Геометрическая форма молекул.

Ковалентная связь – связь, осуществляемая за счет образования е пар, принадлежащих обоим атомам. Различают полярную и неполярную. В случае полярной: в чистом виде может возникать только между одинаковыми атомами за счет объединения е с различными спинами в е пары. Ковалентная полярная связь возникает между атомами разных элементов, обладающих различной е-отрицательностью. При этом МО искажаются, т.к. е смещаются к более е-отр. Э (и при сохраняющейся е нейтральности молекулы, в ней появляются центры положительных и отрицательных зарядов, молекула становится диполем). . Способ образования ковалентной связи, когда каждый атом отдает по 1 е для образования общей е пары называется **обменным**.

Донорно-акцепторный тип ковалентной связи – Один атом предоставляет пару е, другой – свободную орбиталь.(нередко превышает число неспаренных е в его атомах...). Донорно-акцепторный механизм образования связи отличается от обменного только происхождением общей е пары, во всем остальном оба эти механизма тождественны. Часто один и тот же атом может выступать как в роли донора, так и в роли акцептора е. Механизм образования связи между такими атомами называют дативным.

МВС базируется на: каждая пара ат. в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих е пар; одинарная ков. связь 2-мя электронами с антипараллельными спинами, расп. на валентных орбиталях связывающихся атомов; при образовании связи происходит перекрывание волновых функций электронов, ведущее к увеличению е плотности между ат. и уменьшению общей Е системы; связь образуется в том направлении, при котором возможно максимальное перекрывание волновых функций; угол между связями в молекуле соответствует углу между образующими связь электронными облаками; из 2х орбиталей атома более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается орбиталью др. атома.

Геометрическая форма молекул зависит от направленности хим. связи. Атомы, у которых валентные е расположены на s АО, способны образовывать одинаково прочные связи в любых направлениях. Общее е облако в таких случаях сосредоточено вдоль линии связи (σ -связь). Для p-АО макс. перекрещивание возможно и по линии связи ядер, и по обе стороны от нее(π -связь). Для d-орбиталей возможно σ , π , δ -связь.

Гибридизация валентных орбиталей: при образовании хим. связей исходные атомные орбитали смешиваются, взаимно изменяются, образуя равноценные гибридные орбитали, которые отличаются от АО значительным увеличением электронной плотности в определенном направлении пространства.

sp-ГО являются диагональными О, т.е. угол между ними = 180. sp²-ГО (тригональные) расположены под углом 120. При sp³ гибридизации образуется 4 тетрагональные ГО, направленные к вершинам тетраэдра. 109,28'.(109,5)

sp-прямая линия, sp², dp², sd² – треугольник, pd²-тригональная пирамида, sp³-тетраэдр, dsp²-квадрат, sp³dz² – тригональная бипирамида, sp³dx²-y² – квадратная пирамида, sp³d²-октаэдр.

Образование комплексных соединений: донорно-акцепторный механизм взаимодействия комплексообразователя и лигандов. Комплексообразователь выступает в роли акцептора, а лиганд – в роли донора е. Геом. форма комплексных частиц определяется типом гибридизации АО комплексообразователя. Прием *ГВО* основан

на принципе максимального перекрытия e облаков и содержит условия устойчивой гибридизации орбиталей: в гибридизации участвуют орбитали с близкими значениями энергии, т.е. s - и p -АО внешнего и d -АО внешнего и предвнешнего ЭУ и с дост. выс. e плотн. ГО должны быть ориент. и выт. в пр-ве так, чтобы E их отталк. была миним., а перекр. с орб. соседн. ат. наиб. полно. Учитывается, что ГО в следств. их асимметрии в образовании π -связей участвовать не могут.

Теория отталкивания e пар валентных орбиталей: конфигурация связей многовал. ат. обуславливается числом связывающих и несвязывающих e пар в валентной оболочке центрального атома; ориентация облаков e пар вал. орб. опред. макс. взаимн. отталкиванием заполняющих их e . Теория ОЭПВО построена на след. допущ.: 1) неразличимости e , 2) действия кулоновских Сид, 3) действия сил отталкивания Паули.

Метод молекулярных орбиталей. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали. Энергетические диаграммы гомоядерных двухатомных молекул. Порядок (кратность) связи. Магнитные свойства молекул (рассмотреть на примере).

Метод МО: молек. рассматривается как единое целое, кажд. е принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов; состояние i -го электрона описывается одноэлектронной волновой функцией ψ_i , характеризуемой определенным набором квантовых чисел; квадрат модуля волновой функции определяет плотность е облака; полное описание состояния е хар-ет молекулярная спин-орбиталь, выражаемая произведением МО и спиновой функции ψ_S ; каждой МО соотв. опред. энергия, кот. складывается из кин. Е е, пот Е притяжения е ко всем ядрам и усредненной пот Е отталкивания данного е от всех остальных е; совокупность МО, называемая Эл. конфигурацией молекулы, строится на основе фундаментальных положений квантовой механики: **принципа наим. Е, принципа Паули и правила Хунда**; движение е взаимно независимое, и общая волновая функция основного состояния молекулы задается как произведение одноэлектронных волновых функций

$\psi = \prod \psi_i$; образование МО упрощенно рассматривается как лин.комб. АО.

При сложении волновых функций $2x$ валентных АО разных атомов, имеющих близкие значения Е, е плотность между ядрами ат. увеличивается, это ведет к обр. **связывающей МО**, имеющей более низкое значение Е, чем исходные АО. ($\psi = a\psi_A + b\psi_B$).

При вычитании волновых функций $2x$ валентных АО разных атомов, имеющих близкие значения Е, е плотность между ядрами уменьшается, что ведет к образованию **разрыхляющей МО**, имеющей более высокое значение Е, чем исходные АО.

ЛК невалентных АО, как показывают квантовомех. расчеты, приводит к образованию МО, имеющих вид и Е, близкую к виду и Е исходн. АО, поэтому такие орбитали условно называют несвязывающими. Для возникновения МО требуются опред. условия: Е АО должны быть соизмеримы; е облака взаимодейств. атомов должны макс. перекрываться, чем значительнее перекрывание, тем прочнее связь; макс. перекрывание возможно для АО, обладающих одинаковыми свойствами симметрии относительно оси молекулы.

Образование МО возможно при ЛК: 2 s-АО (σ_s СМО, σ_s^* РМО), 2 pz-АО (σ_{pz} , σ_{pz}^*), 2 px АО (π_{px} , π_{px}^*), аналогично с py. Разрешенные комбинации: s – s, pz, dz²; pz-ан-но; px-px, dxz (py ан-но); dxz – px, dxz (dyx, dxу – ан-но); dz² – s, pz, dz², dx²-y² – dx²-y².

От H₂ до N₂ σ_{2pz} после $\pi_{2px}=2p_y$, а от O₂ до Ne₂ наоборот...

Порядок связи: $PC = \frac{n_e(CMO) - n_e(PMO)}{2}$ - показатель прочности молекулы.

Если PC = 0, значит энергия связи в молекуле равна нулю.

Магнитные свойства молекул: характер распределения е по МО может объяснить магн. св-ва частиц. Молекулы, суммарный спин которых = 0 проявляют диамагнитные свойства (во внешнем магнитном поле их собственные магнитные моменты ориентируются против магнитного поля), суммарный спин которых не равен 0 проявляют парамагнитные св-ва (наоборот).

Кристаллы. Свойства кристаллических веществ. Элементарные ячейки кубической системы и их характеристики. Виды связи в кристаллах. Атомные, молекулярные, ионные, металлические кристаллы. Примеры.

Для кристаллического состояния характерно строго определенное расположение частиц во всем объеме – дальний порядок. (свойства – постоянная T плавления, анизотропность) Это обуславливает анизотропию, или векторность свойств, кристаллов – различие физических свойств, таких как теплопроводность, сжимаемость, прочность на разрыв, коэффициент преломления света – в разных направлениях. Располагаясь в кристалле определенным образом, частицы образуют **крист. решетку** – трехмерное упорядоченное геометрическое распределение в пр-ве точек, называемых узлами.

Элементарная ячейка – это мысленно выделенная часть кристаллической решетки, включающая все элементы симметрии данного кристалла, параллельная трансляция которой по всем направлениям дает тело кристалла.

(n -число частиц, требуемое для построения куба, K – координационное число (число одинаковых частиц, расположенных на кратчайшем расстоянии от данной частицы (число ближайших соседей))) **Кубическая система:** элементарный куб (тип NaCl), $n=1$, $K=6$, но т.к. в узлах элем. ячейки находятся ионы Na и Cl $n=1/2\text{NaCl}$, т.е. требуется половина молекулы для построения ячейки. Объемцентрированный куб – тип CsCl . $K=8$, $n=1/8*8+1=2$. Так же нужно учесть, что в узлах находятся ионы Cs и Cl .

В металлической связи: Гранецентрированная КР, $K=8$, кратчайшее расстояние между центрами атомов = половине диагонали куба, $n=2$ (число ат, необх. для постр.), плотность упаковки ~68% K , Na , W ...

Гранецентрированная кубическая решетка: $K=12$, расстояние=половине диагонали грани, $n=4$, плотность упаковки ~74%, Cu , Ni $\gamma\text{-Fe}$, Pb

В соответствии с природой составляющих частиц **крист. решетки** м.б. ионными, атомными (ковалентными или металлическими) и молекулярными. **Ионные КР** построены из катионов и анионов, между кот. действуют электростатические силы притяжения. Ионы м.б. простыми, как, например в кристалле NaCl , или сложными, как в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Строение таких кристаллов определяется соотношением радиусов ионов и принципом электронейтральности кристалла. Всл-е ненаправленного и ненасыщаемого хар-ра ионной связи, для ионных крист. хар-ны высокие T плавления и большая твердость. **Однако ИК** отличаются повышенной хрупкостью, т.к. механическое воздействие приводит к нарушению правильного расположения разноименно заряженных ионов, что уменьшает E их взаимодействия.

В узлах атомно-ковалентной КР находятся атомы одинак. или разл. Э , осуществляющие направленные или ковалентные связи, кол-во которых определяется валентными возможностями атомов.

В **металлических КР** атомы удерживаются металлической связью, которая определяет построение решетки по принципу плотной упаковки и такие хар-е св-ва металлов, как высокая тепло- и электропроводность. В узлах молекулярной КР расположены молекулы, связанные между собой слабыми межмолекулярными силами. Если основной вклад в межмол. взаим. внос. силы Ван-дер-Ваальса, крист. хар-ся высокими значениями корд. чисел (для I_2 , напр. $K=12$). Если между мол. действ. направленные водородные связи, K меньше и зависит от e строения отриц-но поляризованного атома. У льда каждая молекула тетраэдрически связана с соседними, и $K=4$, соответственно. Т.к. E межмол. взаим. невелика, для в-в с молекулярной КР хар-ны низкие T П, летучесть, невысокая твердость.

Термодинамическая система. Первый закон термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ. Тепловой эффект химической реакции. Стандартные условия. Термодинамическая функция состояния.

Термодинамическая система - часть пространства, выделенная для рассмотрения и отделенная от окружающей среды реальной или условной границей. Обмен с окружающей средой - открытая система; нет обмена - закрытая. Равновесное состояние - при к-ом ее св-ва неизменны во времени и в ней отсутствуют потоки в-ва или энергии.

Количество теплоты Q , сообщенное системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы A системой, т.е. $Q = \Delta U + A$. Для элем. проц. с б.м. изменением параметров: $\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV + \delta A'$, где $\delta A'$ - сумма др. видов работ (электр., сил пов-го натяж.). В термомеханических системах $\delta A' = 0$.

Для идеального газа: $T = \text{const}$: $A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$. $V = \text{const}$ $Q = \Delta U$. $P = \text{const}$:

$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH$, $Q_p = \Delta H$, $H = U + pV$ - жнтальпия, по физ. смыслу **энтальпия** - энергия расширения системы.

Тепловым эффектом хим. реакции называют кол-во теплоты, выделяемое или поглощаемое в результате осуществления хим. процесса в термомеханической системе ($\delta A' = 0$) при постоянном давлении или объеме и равенстве температур исходных веществ и продуктов. Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакций и фазовых превращений, называют термохимией.

Различают ТЭ при $\text{const } V$ и P . $Q_V = \Delta_r U$, $Q_P = \Delta_r H$. Тепловые эффекты

$\Delta_r U_{298}^0$ и $\Delta_r H_{298}^0$, приведенные к **стандартным термод. условиям**

($p = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$, $T = 298,15 \text{ К}$), называют стандартной внутренней энергией и стандартной энтальпией соответственно.

Стандартные тепловые эффекты при постоянном давлении и постоянном объеме связаны уравнением: $\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r U_{298}^0 + \Delta \nu_r RT$, $T = 298 \text{ К}$.

Стандартной энтальпией образования вещества ($\Delta_f H_{298}^0$) называют тепловой эффект

реакции образования 1 моль данного вещества из соответствующего кол-ва простых веществ, находящихся в стандартных условиях. Стандартная энтальпия м.б. отрицательной (получаемое в-во более термод. стабильно), $= 0$ (для простых в-в в стандартных состояниях), больше нуля. При горении в-в всегда выделяется тепло, поэтому станд. энт. сгорания всегда отрицательна для в-в, способных окисляться в кислороде, или равна 0 для негорючих соед.

Закон Гесса: Тепловой эффект хим. реакции определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути процесса.

1-е следствие: тепловой эффект реакции = сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. **2-е следствие:** Тепловой эффект реакции = сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов с учетом стехиом. коэф.

Второй закон термодинамики. Энтродия и ее свойства. Энтродия и термодинамическая вероятность (уравнение Больцмана). Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия вещества. Расчет изменения энтропий в процессе хим. Реакции. Зависимость энтропии от температуры.

Постулат Клаузиуса: теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого

тела к более нагретому. В применении к элементарному обратимому процессу : $dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}$,

где числитель – алгебраическая сумма теплоты, полученной и отданной рабочим телом

(идеальным газом) при совершении процесса, Дж, T – абсолютная т-ра. $\frac{Q}{T}$ - приведенная

теплота. **Энтродия** есть функция состояния, изменение которой = алгебраической сумме приведенной теплоты в всех элементах обратимого процесса. Т.к. A, совершаемая сист. в

необр проц. < раб., сов. в обр проц: $dS \geq \frac{\delta Q_{необр}}{T}$. В изолированной системе знак изменения

энтропии является критерием направленности самопроизвольного процесса: если $\Delta S=0$, т.е.

S достигла своего макс. значения, то система находится в состоянии термод. равновесия.

Если $\Delta S>0$, то процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, если $\Delta S<0$, то самопр. протекать может лишь обратный процесс.

Термодинамической вероятностью w называют число микросостояний, через которое можно реализовать данное макросостояние системы.

$S = k_B \ln w$, где k_B - константа Больцмана. **По Больцману:** энтропия – функция

термодинамической вероятности того или иного состояния индивидуального вещества или системы. **Согласно этому Ур-ю, второе начало термод. можно сформулировать так:**

всякая изолированная система самопроизвольно стремится принять состояние, характеризующееся максимальной термодинамической вероятностью.

$\Delta S_V = c_V \ln \frac{T_2}{T_1}$, $\Delta S_P = c_P \ln \frac{T_2}{T_1}$. Эти Ур-ия можно рассматривать в процессах изохорного

и изобарного нагрева и охл. конденсированных веществ. $\Delta S_T = R \ln \frac{P_1}{P_2}$.

Третье начало термодинамики, или постулат Планка, формулирует-ся следующим образом: при температуре абсолютного нуля ($T = 0$ К) энтропия идеального кристалла любого простого или сложного вещества равна нулю: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$, или $S_0 = 0$. Действительно, в бездефектном кристалле ве-

щества существует абсолютный порядок в расположении частиц. При абсолютном нуле возможно единственное состояние системы, при котором частицы «застывают» в узлах кристаллической решетки. Термодинамическая вероятность равна минимальному значению ($w = 1$), поэтому для 1 моль вещества $S_0 = R \ln w = R \ln 1 = 0$. У неидеальных кристаллов, смесей, твердых растворов, стеклообразных структур всегда имеется нулевая энтропия ($S_0 > 0$), связанная с дефектами кристаллической решетки, возможностью различной ориентации частиц в пространстве и другими причинами.

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} = c_p \frac{dT}{T} \quad S_{298}^0 = \int_0^{298} c_p \frac{dT}{T} \quad S_{298}^0 = \int_0^{T_{пл}} c_{p(\tau)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} c_{p(ж)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{298} c_{p(\Gamma)} \frac{dT}{T}$$

Термодинамические функции состояния: энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Критерий самопроизвольного протекания химических процессов в закрытых системах. Методы расчета изменения энергии Гиббса реакции при стандартных условиях.

Реальные процессы проводятся, как правило, в закрытых системах в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях. Критерием направленности самопроизвольного процесса в этих случаях является знак изменения энергии Гиббса ΔG или энергии Гельмгольца ΔA в системе.

$G=H-TS=U+pV-TS$, $A=U-TS$. TS хар-ет связанную с частицами системы энергию, т.е. ту часть полн. Е сист., кот. рассеив. в окр. среде в виде теплоты (потерянная работа). Энергия Гиббса (Гельмг.) – та часть полн. Е системы, кот. м.б. превр. в работу в изоб-изот Или изох-изот проц. Е G и A – функции состояния системы, их абс. значения не поддаются вычислению. Для выяснения критерия направленности самопр. проц. в закр. сист: $dG=dU+dpV+dVp-TdS-dTS$, в силу $TdS>=dU+pdV => dG<=-SdT+Vdp$. Для изобарно-

изотермического: $dG<=0$, $\Delta G_{p,T} \leq 0, G \rightarrow G_{\min}$. В закрытой системе знак изменения энергии Гиббса является критерием направленности самопроизвольного процесса при проведении его в изоб.-изот. условиях. При $\Delta G=0$ система нах. в сост. термод. равн. Изохорно-изот. проц. в закр. сист. терм-ки возможен при $\Delta A<0$, невозм, при $\Delta A>0$, система нах. в термод. равн. при $=0$.

При const T, p=101,3 кПа: $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$ - Ур-ие Гиббса-Гельмгольца.

При равенстве стандартной Е Гиббса нулю в системе устанавливается подвижное ТР, положение которого может смещаться в любую сторону при изменении внешних факторов. ΔG при 298 К можно рассчитать по стандартным Е Гиббса обр-я исходных веществ и

продуктов реакции $\Delta_f G_{298}^0$. Стандартной энергией Гиббса образования в-ва называют ст. Е Гиббса р-ции обр-я 1 моль данного соединения из простых в-в, находящихся в термод-ки устойчивых модификациях,кто провед. в станд. термод. услов.

Химический потенциал: для открытой системы $G=f(p, T, n_i)$, n_i - кол-во в-ва i-го компонента, моль. Масса системы при этом const, но ее состав изменяется. Полный

дифференциал: $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} dn_i$. Хим. потенциал i-го

компонента: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}$. По физ. смыслу: ХП означает изм. G сист. в РТ

процессе при доб. 1 моль i-го комп. к беск. большому кол-ву смеси, чтобы ее состав был const ($n_j=const$). Для ид. р-ров: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i$, $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i$. μ_i^0 -

стандартный хим. потенциал i-го комп. (при отн-ном давлении $\tilde{p}_i = \frac{p_i}{p} = 1$), ХЭ и-ое -

мольная доля I компонента. Второе уравнение справедливо для любых ид-х р-ров, первое – для газовых. Для индивид в-ва станд. хим. пот = станд. Е Гиббса обр-я в-ва. При проведении реакции в РТ условиях: $(dG)_{p,T} = \sum_i \mu_i d n_i$. Хим. переменная:

$$\xi = -\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (\text{глубина, степень протекания реакции, число пробегов}).$$

$(dG)_{p,T} = \sum_i \mu_i d n_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi \leq 0$. Получим: $\sum_i \nu_i \mu_i \leq 0$. – общие условия хим. равновесия и самопр. протек. реакции, идущей в закр. системе, при р, Т=const.

Химическое равновесие в гомогенных закрытых системах. Константы равновесия, связь между ними и способы расчета. Уравнения термодинамики: уравнения изотермы, изобары, изохоры химической реакции. Факторы, влияющие на химическое равновесие. Принцип Ле -Шателье,

Под **ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ** понимают достигаемое с 2х противоположных сторон и неизменное во времени при постоянных давлении, объеме и температуре состояние системы, сод-ей в-ва, способные к хим. взаимодействию. Различают истинное (достигается только в закрытых системах, хар-ся термод. устойчивостью, подвижностью, обе реакции, прямая и обр-я, в зависимости от условий могут протекать самопроизвольно, динамический характер – непр-е протекание с одинак. скор как прямой, так и обр. р-ции) и замороженное ХР(лишь по 1-му признаку тождественно истинному).

Гомогенные – р-ции, протекающие в одной фазе – газовой или жидкой. Хар-ся отсутствием пов-ти раздела между реаг. и прод. Все уч. нах. в 1 агрег. сост. и сотавл. 1 фазу.

Количественно ХР хар-ют: равновесным составом р-ой смеси; равновесной степенью превр(конверсии) реаг; равновесным выходом продуктов; константой хим. равновесия.

$p_{равн} = [i]RT$, $p_{равн} = X_{равн} P_{общ}$. Активностью (фугитивностью) называют величину, при подстановке кот. вместо конц.(парц. давл) в вып-ия, вывед-е для ид. сист., можно примен. их к идеальным системам. Равновесный выход продукта: например, для в-ва D (1-го из прод.) $\beta_D = \frac{[D]}{C_{стехD}}$. Для реагентов: $\alpha_A = 1 - \frac{[A]}{C_{0A}}$.

Константа равновесия – позволяет судить о полноте протекания реакции при тех или иных условиях. Кравн есть величина постоянная для данной хим. р-ции при данных Т, давлении и в данном растворителе = отношению произведения равновесных активностей(или фугитивностей для газов) прод-ов реакции, взятых в степенях = их стехиом. коэф., к анал. произвед. для исх. в-в в состоянии хим. равн. – одна из формулировок закона действующих масс Гульдберга-Вааге для хим. равновесия.

Для гомог. хим. равновесий, устанавливающихся в ид. жидких и газообразных растворах, Кравн можно выразить и через равновесные молярные концентрации и равновесные молярные доли, а для равновесий в газовых смесях – равновесные парциальные давления:

$$K_{равн} = \frac{[D]^{vD} [F]^{vF}}{[A]^{vA} [B]^{vB}} = K_c, \quad K_{равн} = \frac{X_{равнD}^{vD} X_{равнF}^{vF}}{X_{равнA}^{vA} X_{равнB}^{vB}} = K_x,$$

$$K_{равн} = \frac{p_{равнD}^{vD} p_{равнF}^{vF}}{p_{равнA}^{vA} p_{равнB}^{vB}} = K_p$$

Взаимосвязь между эмпирическими константами:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}, \quad K_p = K_x P_{общ}^{\Delta v}, \quad K_c = K_x \left(\frac{P_{общ}}{RT} \right)^{\Delta v} = K_x V_M^{-\Delta v} \cdot V_M \text{-мольный объем}$$

смеси. Выводы: если газоф. р. протек. без измен. числа молей газообр. в-в участников, $\Delta v=0$, то все константы не зависят от общего (суммарного) давления в системе, безразмерны и равны. Размерность констант зависит от формы записи стехиом. Ур-ия. (и числ. значения так же разнятся). Для газа активность = фугитивности.

Если Кравн>1, то полож. равновесия смещено вправо (преобл. продукты) и наоборот.

$$K_{РАВН} = \exp\left(\frac{T \Delta_r S - \Delta_r H}{RT}\right).$$

В любой изолированной системе в состоянии равновесия ее энтропия максимальна и постоянна. Стандартная константа равновесия:

$$K^0 = \exp\left(-\frac{V_D \mu_D^0 + V_F \mu_F^0 - V_A \mu_A^0 - V_B \mu_B^0}{RT}\right).$$

Связь между константами равновесия и термод. хар-ми сист. устанавливается **уравнениями изотермы, изобары и изохоры** X р-ции.

уравнение изотермы в общем виде:
$$\left(\Delta_r G\right)_{p,T} = -RT \ln K_p^0 + RT \ln \frac{\tilde{p}_{равнD}^{vD} \tilde{p}_{равнF}^{vF}}{\tilde{p}_{равнA}^{vA} \tilde{p}_{равнB}^{vB}}.$$

Оно имеет неск. разновидностей, для р-ций, протек. в ид. р-рах, в него вход. константа равновесия КОС (или Kx) и относительные неравновесные молярные концентрации C(·)i.(или неравн. молярн. доли Xi) компонентов.

Стандартное уравнение изотермы хим. р-ции или уравнение стандартного сродства.

Уравнение изобары хим. р. определяет зависимость константы равновесия K_р⁰ от Т и в диффер. форме выводится на основании стандартного уравнения изотермы и дифф-го

уравнения Гиббса-Гельмгольца для станд. условий $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H_T^0}{T^2}$, и получаем

искомое **Ур-ие изобары** $\frac{d \ln K_p^0}{dT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$, или – внести Т под знак диф-ла (для

удобства графического построения). Уравнение изобары в инт. форме – проинтегрировать исходное в узком инт. т-р (где можно считать энтальпию постоянной).

Если газофазная р-ция осущ-ся в закр. сист при пост. объеме, то: ан-но выводу **для изобары**

(только тут энергия Гельмгольца и внутр. Е и Кс): $\frac{d \ln K_c^0}{dT} = -\frac{\Delta_r U_T^0}{RT^2}$, в интегральной

форме (проинтегрировать).

Факторы, влияющие на хим. равновесие:

1. Введение катализатора и изменение концентрации компонентов. Катализатор не влияет на Кравн, поэтому не вызывает его смещения. Ускоряет в равн. степ. как прямую, так и обратную реакцию. Изменение сост-я равн. в рез. изм. внешн. условий наз. смещением или сдвигом положения равновесия. Чаще всего прих. сталкиваться с смещ. пол.равн. в следствие а)изменения конц. или парц. давлений 1 или сразу неск. в-в, участников р-ции, б)изменения Т системы, в) изменения общего давления в системе, г) за счет введения в газообр. равновесн. сист. инертного газа, т.е. разбавления ее.

Принцип Ле Шателье-Брауна: если на систему, находящуюся в состоянии истинного хим. равновесия, оказывать внешнее воздействие путем изменения какого-либо из условий (Сi, Т, рi, робщ), определяющих положение равновесия, то в сист. произ. изменение равновесного состава и смещение положения равновесия в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект (влияние) этого воздействия.

Химическое равновесие в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса-Коновалова.

Термодинамические понятия: фаза, независимый компонент, число степеней свободы.

Константа равновесия гетерогенной химической системы.

Под *химическим равновесием* понимают достигаемое с двух противоположных сторон и неизменное во времени при постоянных давлении, объеме и температуре состояние системы, содержащей вещества, способные к химическому взаимодействию. Различают *истинное* и *заторможенное* (кажущееся) химическое равновесие.

Если все компоненты находятся в разных фазах, то равновесие называется **гетерогенным**.

В общем виде *правило фаз Гиббса* формулируется следующим образом: число термодинамических степеней свободы, или вариантность равновесной термодинамической системы, S определяется как разность числа независимых компонентов системы K и числа сосуществующих фаз Φ плюс число внешних факторов n , влияющих на равновесие. Его математическое выражение записывается в виде простого соотношения: $S = K - \Phi + n$

Число термодинамических степеней свободы, или *вариантность системы* S , называют максимальное число независимых интенсивных термодинамических параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное и независимое изменение которых в определенных пределах не влияет на качественный и количественный фазовый состав системы (т.е. на вид и число фаз), а именно не вызывает исчезновения одних и образования других фаз.

Независимыми компонентами называют составляющие систему вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования и однозначного выражения состава каждой фазы данной системы при любых условиях ее существования. Понятие «независимый

По числу степеней свободы системы подразделяют: на ин- или безвариантные ($S = 0$); на одно- или моновариантные ($S = 1$); на двух- или дивариантные ($S = 2$) и т.д. У инвариантных систем изменение любого их параметра состояния ведет к изменению числа фаз. У моновариантных систем один из их параметров состояния может быть изменен без изменения числа фаз, находящихся в равновесии. Дивариантные системы позволяют изменять в них сразу два параметра состояния в определенных пределах без изменения числа фаз.

генные в зависимости от числа составляющих фаз. *Фаза* — однородная часть системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешних сил постоянством физических и химических свойств во всех точках. Обычно понятие фазы относят к системе, у которой объемы гомоген-

Для гетерогенных систем константы равновесия такие же, как и для гомогенных, только указываются параметры веществ, находящихся в жидком или газовом сост.

$$K_{\text{равн}} = \frac{[D]^{v_D} [F]^{v_F}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} = K_C \quad K_{\text{равн}} = \frac{X_{\text{равн D}}^{v_D} X_{\text{равн F}}^{v_F}}{X_{\text{равн A}}^{v_A} X_{\text{равн B}}^{v_B}} = K_X \quad K_{\text{равн}} = \frac{P_{\text{равн D}}^{v_D} P_{\text{равн F}}^{v_F}}{P_{\text{равн A}}^{v_A} P_{\text{равн B}}^{v_B}} = K_p$$

Константа равновесия — позволяет судить о полноте протекания реакции при тех или иных условиях. Кравн есть величина постоянная для данной хим. р-ции при данных T , давлении и в данном растворителе = отношению произведения равновесных активностей (или фугитивностей для газов) прод-ов реакции, взятых в степенях = их стехиом. коэф., к анал. произвед. для исх. в-в в состоянии хим. равн. — одна из формулировок закона действующих масс Гильдберга-Вааге для хим. равновесия.

Скорость гомогенной химической реакции. Кинетические кривые.. Порядок реакции. Зависимость скорости от концентрации. Константа скорости

Гомогенные реакции – реакции, протекающие в одной фазе. **Скорость реакции** – скорость возрастания степени завершенности реакции ξ , которую называют хим. переменной.

$$\zeta_i = \frac{n_i - n_i^0}{V_i}, \text{ } n_i - \text{ число молей, в мом. времени } t, n_i^0 - \text{ в начале, } \nu_i - \text{ стехиом. коэф. (для исх.}$$

в-в берется с -, прод с +). Скорость гомогенной хим. реакции – скорость изменения глубины протекания реакции в единицу времени в единице объема: $r = \frac{1}{V} \frac{d\zeta_i}{dt}$. Скорость реакции по

i-ому компоненту: $r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$, $r = \frac{r_i}{V_i}$. Для системы с постоянным объемом:

$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt}$. Используют +, если скорость определяется по образуемому компоненту и наоборот.

Под **кинетической кривой** понимают график зависимости концентрации реагента или продукта от времени.

Уравнение, **описывающее зависимость скорости хим. процесса от С называется кинетическим уравнением процесса**. Основной постулат химической кинетики (закон действующих масс – Гульдберг и Вааге): скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре ~ произведению концентраций реаг-х в-в, возведенных в некоторые степени. $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_D D + \nu_F F$, $r = k C_A^n C_B^m$. Коэффициент пропорциональности **k – константа скорости реакции**.

Константы сильно зависят от Т. Показатель степени – **порядок реакции** по дан. реаг. Общий пор. реак. $q = n + m$. Для элем. реакции порядок по дан. реаг. = числу частиц, участвующих в превращении. Лимитирующая стадия – самая медленная стадия сложной ХР.

Константа скорости р-ции:

$$k_r = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger, \text{ } \chi - \text{ трансмиссионный коэффициент (учитывает вероятность перехода}$$

АК в продукты р-ции)

Методы определения порядка реакции. Время (период) полупревращения. Дифференциальные и интегральные уравнения скорости нулевого, первого и второго порядка.

Время (период) полупревращения – время, необходимое для хим. превращения половины начального кол-ва компонента.

Методы определения порядка реакции: Метод подстановки – подстановка экс. данных в какое-либо из известных уравнений. Прав-ть выбора опред. по тому, как хорошо сохраняется константа скорости.

Метод Вант-Гоффа (опр-е по нач. скоростям): Если проходит реакция $A+B \rightarrow \text{Прод-ты}$, то

$$r_0 = k C_{0A}^n C_{0B}^m. \text{ Для опр. пор. по в-ву A проводят серию эксп. при пост. нач. конц. в-ва}$$

В и различных нач. конц. А. $\lg r_0 = \lg k' + n \lg C_{0A}$, где $\lg k' = \lg k + \lg C_{0B}^m$. При различн. конц. А измеряют нач. скорости, смотря график зависимости $\lg r_0$ от $\lg C_{0A}$. Тангенс угла наклона равен порядку р-ции по А ($\text{tg} \alpha = n$). Аналогично для В. Можно оценить и расчетным путем, если известны нач. скорости при 2х нач. конц. в-ва:

$$r_{01} = k_1 C_{01A}^n, r_{02} = k_1 C_{02A}^n. \text{ Берем отношение скоростей, логарифмируем и выделяем n.}$$

Метод определения по периоду полупревращения. Основан на зависимости ППП от начальной концентрации в-ва.

Влияние Т на скорость хим. реакций.

Основное влияние Т оказывает на константу скорости.

Кинетические ур-я односторонних реакций: **реакции 0-го порядка.** $k = -\frac{dC}{dt}$, интегрируя от

$$\text{начальной концентрации до конц. в мом. врем. t: } -\int_{C_0}^C dC = \int_0^t k dt, C = C_0 - kt, k = \frac{C_0 - C}{t} \text{ (св-}$$

ва сама!). 0-й порядок имеет место в тех сл., когда убыль в-ва в рез. протек. хим. реак.

восполняется доставкой его из др. фазы. **Реакции 1-го порядка:** $k_1 C = -\frac{dC}{dt}$,

$$\int_{C_0}^C -\frac{dC}{C} = \int_0^t k_1 dt \Rightarrow \text{после преобразований: } C = C_0 \exp(-k_1 t), r = k_1 C_0 e^{-k_1 t}.$$

Среднее время жизни молекулы $\tau = 1/k_1$, соотв-ет уменьшению исх. конц. в е раз.

Реакции 2-го порядка: 1. В р-ции участвуют 2 реагента, конц. кот. =. $-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$,

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_2 t. \text{ 2. Начальные концентрации реагентов не равны: } -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B.$$

$$\frac{1}{C_{0B} - C_{0A}} \ln \frac{C_{0A} C_B}{C_{0B} C_A} = k_2 t. \text{ 3. Р-ция } 2A \rightarrow P. -\frac{dC_A}{dt} = 2k_2 C_A^2, \text{ множитель 2}$$

означает, что в каждой элем. реакции превращаются 2 молекулы вещества А.

Влияние температуры на скорость реакции: уравнение Аррениуса. Энергия активации. Понятие об активированном комплексе. Методы расчета энергии активации. Теория активных столкновений. Уравнение Эйринга. Константа равновесия

Влияние T на скорость хим. реакций. Основное влияние T оказывает на константу скорости. Вант-Гофф установил, что при повышении T на 10K скорость реакции увеличивается в 2-4раза, температурный коэффициент скорости реакции Вант-Гоффа:

$$\gamma = \frac{r_{T+10}}{r_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \text{ Правило было установлено для реакций, протекающих в растворах}$$

при сравнительно низких T (0...120C). При повышении T γ уменьшается и стремится к 1.

Если известны T1 и скорость при ней: $r_{T_2} = r_{T_1} \gamma^{10 \frac{T_2-T_1}{10}}$. **Уравнение Аррениуса:**

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \text{ } E_a - \text{ аррениусовская или опытная } E \text{ активации, } k_0 - \text{ предэксп. множ-ль,}$$

мало зависящий от T. Можно представить в логарифмической форме (для построения графика зав. lnk от 1/T). E_a можно вычислить по значениям константы скорости, измеренным при неск. разн. t-рах. E_a можно так же оценить, если известны константы скорости при 2х T, T1 и T2. Берем два логарифмических Ур-ия (k_1, k_2, T_1, T_2), вычитаем и

$$\text{выражаем } E_a: E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1}.$$

E_a представляет собой избыток энергии (в расчете на 1 моль) по сравнению со средней E молекул при данной T, необходимый для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в хим. реакцию и определяется св-вами реаг-х ч-ц, их E состоянием. Дифференциальное уравнение Аррениуса: дифференцируем логарифмическое по T, откуда получаем, что чем больше E_a , тем быстрее увеличивается k с возрастанием T.

Теория активных столкновений: реакция осуществляется в момент столкновения 2х молекул A и B, столкновение молекул приводит к хим. превращению только в том случае, когда молекулы A и B обладают достаточно большим запасом E. (она необходима для преодоления сил отталкивания) Число 2-х соударений:

$$Z_{AB} = \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \sigma_{AB}^2 n_A n_B, \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} - \text{ приведенная масса молекул,}$$

$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$, σ_A, σ_B – диаметры молекул, n_A, n_B – число соотв. молекул в ед. объема. Константа скорости реакции второго порядка:

$$k_2 = \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \sigma_{AB}^2 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = Z_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), E_0 - \text{ истинная } E_a.$$

Там всякие преобразования, В итоге связб E_a и E_0 : $E_a = E_0 + 1/2RT$. Различие между этими E

мало...

Теория активированного комплекса.

В ТАК для любой элем. р-ции предполагается, что начальная конфигурация атомов переходит в конечную в результате непрерывного изменения межъядерных расстояний. Например, в ходе элем. р-ции: $A+BC \rightarrow AB+C$ сближаются атомы А и В, поэтому расстояния R_{AB} уменьшается, R_{BC} увеличивается. В соотв. с этой теорией на 1 этапе строят поверхность пот. энергии системы. Установлено, что подобн. реак. осущ. с наим. затр. Е, если атомы расп. на лин., соед. их центры. В проц. непр. изменения межъяд. расст. всегда образуется промеж-я конфиг. $A...B...C$, в кот. связь В-С уже ослаблена, но еще полностью не разорвана, а связь А-В уже начала образовываться. такая конфигурация является критической для данной реакции. Продукты реакции могут появиться только при условии обр-я этой конфигурации, кот. наз. переходным состоянием или активированным комплексом. Кин. схема для элем. р-ции имеет вид:



АК в продукты в-ва всегда находятся в равновесии с АК. **Константа скорости р-ции:**

$$k_r = \chi \frac{k_B T}{h} K^{\ddagger} , \chi - \text{трансмиссионный коэффициент (учитывает вероятность перехода}$$

АК в продукты р-ции). **Константа равновесия:** $K^{0\ddagger} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}\right)$. **Уравнение**

$$\text{Эйринга: } k_r = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right) \dots \text{ (энтропия и энтальпия}$$

активации). Это Ур-ие справедливо для мономолек. р-ций в газовой фазе и растворах.

Особенности гетерогенных химических реакций. Стадии процесса и области его протекания. Стадии гетерогенных процессов. Первый закон Фика.

Гетерогенные P – XР, протекающие на границе раздела фаз.

Реакции на гр. раздела ТВ. тело – газ и ТВ. тело-жидкость. ГР этого типа широко используются в химической технологии. К ним отн. реакции горения ТВ. и жид. топлива, окисления мет., восстановления мет. из оксидов и сульфидов, р-ции, идущие на пов-ти ТВ. катализаторов. Примеры ГР: окисление мет., разложение карбоната кальция, р-ции обжига и восстановления, р-ции с участием 3-х ТВ. фаз, р-ции 2-го обмена в тв. фазе. В ГР, как правило, можно выделить по кр. мере 3 стадии: 1 – перенос реаг-х в-в к пов-ти раздела фаз, т.е. в реакционную зону. 2 – собственно хим. взаимодействие. 3-перенос продуктов реакции из реакционной зоны. М.б. и др. стадии – напр. адсорбция и десорбция, доп-е хим. превращения...комплесообр-ие. Скорость всего процесса опред-ся лимитирующей стадией. Диффузионный режим р-ции – если скорость собств. хим. взаим. значит. больше скорости подвода реагентов и отвода прод. от реакц. зоны (общ. скор. проц. будет соотв. скорости переноса реагентов и прод.). Перенос в-ва к границе может осуществляться за счет конвекции и диффузии. **Конвекция** – перемещение всей среды в целом.

Диффузия – направленное перемещение в-ва из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Подвод в-ва диффузией определяется 1-м

закон Фика кол-во dn в-ва, продиффундировавшего через площадку S , перпендикулярную потоку в направлении от большей концентрации к меньшей,

пропорционально времени dt и градиенту концентрации (dC/dx): $dn = -DS \frac{dC}{dx} dt$, D –

коэф. диффузии.

В том случае, когда собственно хим. взаим. является наиб. медленной стадией, т.е. диф. протек. сравнительно быстро, говорят, что р-ция протекает в кинетич. режиме или находится в кин. области. В том случае, когда скорости р-ции и диф. приближ. равны, говорят о переходном режиме или перех. области ГР. При повышении T лимит. стадия и, соотв. мех-м ГР могут изменяться. Это связано с разным хар-ром зависимости константы скорости XР и

коэф. диффузии от T . Зависимость D от T опред-ся аналогично к: $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$. По

величине E_a можно судить о мех-ме процесса: для диф. проц. $E_a = 5 \dots 20$ кДж/моль, кин.: $E_a = 50 \dots 200$ кДж/моль. В пром. обл. ГР контр-ся как диф-ей, так и XР на границе раздела фаз.

Скорость ГХР измеряется изменением поверхностной конц-ии одного из в-в (газа или жид.),

участвующих в реакции, за ед. времени: $r = \pm \frac{dC_s}{dt}$, моль/м²с.

Конц-ии в-в в твердом состоянии постоянны, поэтому в кин. Ур-ие они не входят. Т.к. на определить пов. конц. дов. трудно, на практ. исп-ют объемную конц-ю. (r в моль/л*с). При пост. T число столкн. на пов. разд фаз постоянно.

Скорость ГР с уч. ТВ. в-ва опр. через степень превращения в-ва. $\alpha = \frac{n_0 - n_t}{n_0}$, nt –

оставшееся кол-во в-ва к t . Твердофазные реакции: реакции между в-вами в ТВ. фазе и р-ции полиморфных превращений. Взаим-е, из-за малой подв-ти ат. и ионов, возможно лишь в зоне контакта. Образуется слой продукта, а дальнейшее прот. р-ции зависит от скор. диффузии взаим-х в-в через слой продукта. (и продукт тоже участвует в диффузии). Топохимический хар-р ТВ-фазн. р. – локализация реакционной зоны на пов-ти раздела фаз реаг. и прод-ов.

Адсорбция. Виды адсорбции.Изотерма адсорбции Ленгмюра.

Адсорбция. (важное значение в гетерог. р-циях). А – процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбирующееся в-во – адсорбат, адсорбирующее – адсорбент. Процесс, обратный адсорбции – десорбция. А равновесие определяется 2 процессами: притяжением молекул к пов. под действием межмолекулярных сил и тепловым движением, стремящимся восстановить рав-во концентраций в поверхностном слое и объеме фазы. Количественно хар-ют числом молей или массой в-ва, накапливающегося на гр. раздела фаз, в расчете на ед. площади пов. раздела. А – пов-й процесс, кот. закл. во взаимод. молекул или ионов адсорбата с пов-ю адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, электростатических сил. 2 вида А: А на ТВ. пов-ти, А в поверхностном слое жидкости. **Физическая адсорбция** – обусловленная действием сил В-д-В. Физ. А – обратимый экзотермический процесс (когда частица адс. ее пост. движ огр, уменьш. энтр => для протек. реакции энтальпия должна быть <0, что соотв. экзотермическому процессу). При физ. А быстро устанавливается равновесие между адс. частицами и частицами в газовой фазе. О пов-ой конц. реагентов можно судить по равновесному распределению молекул адсорбата между пов. ТВ. тела и газ. фазой. Это распр. зависит от давления, Т, хим. природы в-в, площади пов-ти. Равновесное распределение оценивают по изотермам адсорбции. Простейшее Ур-ие для Изот. А – **Ур-ие**

изотермы Ленгмюра: $\theta = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$, p – давление, b=ka/кд (константы скор. адсорбции

и десорбции). Это Ур-ие определяет долю площади пов., покрытой молекулами в момент равновесия. Зависимость адс. от давления газа (кривая из 0 типа корень, горизонтальная асимптота - $\theta=1$). При $bp \ll 1$ – Ур-ие изотермы Генри: $\theta=bара$. И наоборот, тогда $\theta \sim 1$ – полное заполнение пов-ти. (А не зав. от p – состояние насыщения)., когда а-ют 2 газа

$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$, аналогично для В. **Хим. А:** процесс А, кот. протекает в рез.

обр-ия хим. связи (обычно ковалентной). Е связи адсорбент-адсорбат достаточно велика и прим. = энтальпии образования хим. соединений (80...800кДж/моль). Хаар-ся высокой специфичностью. (кол-во хемос-го в-ва оч чувств-но к хим. прир. адсорбента).

Отличие хемодс. от физ. А – в рез. обр. более прочн. связей хемос. в-во с трудом удаляется с адсорбента, причем десорбция может сопр-ся хим. превращениями. Замедленность реальных проц. А объясняют представлением об акт-ой А, треб-ей, как и ХР некоторой Еа. Поэтому хемосорб. с измеримой скор. может. осущ. в опред. Т интервале. Энергетическая диаг. А процесса – зависимость Е взаим. частиц адсорбата и адсорбента от коорд. проц. х(расст. от пов. адсорбента): при больш. хо пред-ю роль играют силы **межмолек. взаим.**, происх. физ. А, кот. всегда протек. с 0-й Еа. При дальнейшем сближ. частиц. адсорбента и адсорбата нач. преобл. силы хим. взаимод. с обр. хим. св (хемосорбция). Подобно ХР хемос. может осущ. по значит. Еа. Если Еа=0, хемос. наз. неактивированной. Дальше десорбция – активированный процесс (Ед – энергия активации десорбции).

Катализ гомогенный. Ферменты. Влияние катализатора на скорость реакции. Энергетические диаграммы гомогенных каталитических и некаталитических процессов.

Катализ – явление изменения скорости термодинамически возможной ХР под влиянием катализаторов – в-в, участвующих в реакции, но остающихся в неизменном количестве и составе после ее завершения. Все кат. проц. подразделяют на 2 группы. **Гомогенный катализ** – процессы, в которых реагирующие в-ва и катализатор находятся в 1 фазе и образуют гомогенную систему (напр., окисление оксида серы кислородом в присутствии оксида азота). при **гетерогенном катализе** катализатор представляет собой самостоятельную фазу, граничащую с фазой реагентов. В этом случае каталитическая р-ция протекает на пов-ти раздела фаз (газ-тв. тело, жидкость-тв. тело, жидкость-газ). Наибольшее практическое значение имеют КР, когда катализатор находится в ТВ. фазе, а реагенты – в жидкой или газообразной. (Пример ГК – окисление оксида серы кислородом в присутствии оксида ванадия). В особую группу выделяют ферментативные каталитические реакции, что связано с происхождением катализаторов, называемых ферментами. **Ферменты** – специф-е белки, выполняющие каталитич. ф-ии в живых системах. (высокая активность и уникальная селективность).

Закономерности КР: 1. К не влияет на положение равновесия. Не входит в состав исх. в-в и продуктов реакции, не может изм. ΔG . Катализатор образует с реаг. в-вами промежуточный комплекс, который затем разрушается с обр. продуктов реакции. Скорость каталитич. реакции \sim концентрации катализатора (гомогенный), площади пов. катализатора (гетерогенный). **ОСНОВНОЙ** причиной увеличения скорости реакции в результате катализа является значительное уменьшение E_a . В некоторых случаях ускорение реакции обусловлено увеличением предэкспоненциального множителя k_0 . Катализатор селективен (увеличивает скорость преимущественно одной из возм. р-ий, и не вл. заметно на скор. др.). Селективность К м.б. охарактеризована долей реагента, превратившегося в целевой продукт (интегральная селективность), или отношением скорости образования целев. прод. к сумме скоростей хим. прев. реагентов по всем возм. направлениям (диффер. селективность). Наиб. сел. обл. ферменты и некот. гомог. кат. гетерог. $\leq 70\%$. В образовании хим. связи с реаг. участвуют отд. группы атомов кат. – каталитические или активные центры. В гомогенном К кажд. мол. можно рассм. как активный центр. Акт. центры гетер. кат. нах. на пов. ТВ. тела.

2 концепции – слитная (одностадийная) схма катализа, стадийная (раздельная) схема катализа. Согласно слитной, р-я типа $A+B \rightarrow P$ в присутствии К:

$A + B + K \rightleftharpoons (ABK)^\ddagger \rightarrow P + K$. ABK – активированный комплекс исх. в-в и катализатора, $r = kCaCbCk$. **Энергетическая диаг.** гомог. реак. в виде двух холмов, где холм с К – ниже... (вершина - АК). В соответствии со стадийной схемой в-ва реагенты послед-но взаим., образуя на кажд. стадии соотв. АК: 1) $A + K \rightleftharpoons (AK)^\ddagger \rightarrow AK$,

2) $AK + B \rightleftharpoons (ABK)^\ddagger \rightarrow P + K$. (эн. диаг. для кат-х р. с 2-мя максимумами (2-й ниже)).

КР цикличны.

Активность кат-ра. Мера К активности – число оборотов К – число циклов, сов-х на 1

активном центре за ед. времени. Для гомог число оборотов: $n_k = \frac{r_k}{C_k}$, скорость реакции,

конц. катализатора. Для гетерог. п не удается опред, поэтому активность хар-ют скоростью

р-ции, отнесенной к ед. площади пов-ти S катализатора: $A_k = \frac{r_k}{S_k}$.

Одним из важных отличий гетерогенных кат. от гомогенных является зависимость их св-в от условий приготовления и высокая чувствительность к действию небольших количеств посторонних в-в. Доб-ие нек. ката-ки неакт. в-в иногда увел. эфф-ть K (промоторы, модификаторы). В-ва, способные понижать или полн. подавл. акт. кат. – каталитические яды (отравление катализатора).

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ: 2 группы кат. пр. (как для гомог, так и для гетеро) – гр., осуществляющиеся по кислотно-основному механизму, по окислительно-восстановительному.

Кислотно-основный катализ: Многие гомог. р-ции в р-рах катализируются кислотами и основаниями (кислота – в-во, склонное отдавать ион водорода, основание – присоединять его – сопряженное основание). Рассм. в-во В, кот. вступает в реак. с кисл. осн. или с ними обоими. Механизм кислотного взам.: 1) $B+HA \rightleftharpoons BH(+)+A(-)$; 2) $BH(+)+P_1+P_2 \rightarrow H(+)+A(-)$; 3) $A(-)+H(+)\rightleftharpoons HA$. Скорость КР: $r_k = k_k C_B$, где k – константа скорости кат. реакции:

$k_k = k_r + k_{H+} C_{H+} + k_{OH-} C_{OH-} + k_{HA} C_{HA} + k_{A-} C_{A-}$, где k_r – константа скорости некат. р., все ост-е – константы скор. кат. реак. с участием соотв. частиц

Выделяют 2 типа кислотно-осн. К – специфический и общий кислотно-основной.

Специфический к-о К – скор. р-ции ~ конц. Н+ или ОН-. В этом случае k_{H+} или k_{OH-}

велики по ср. с k_{HA} и k_{A-} . (из Ур-ия соотв. множители убираем).. В сильно основном р-ре –

только ОН- ($C_{OH-} = \frac{K_{H_2O}}{C_{H+}}$), K_{H_2O} -ионное произведение воды. В области промеж. знач.

$pH \lg k$ не зависит от конц-й ионов. В этом случае константа скорости КР зависит только от k_r . Реакции, катализируемые всеми кислотами и осн., отн-ся к случаю общего кислотно-осн.

К. Если примен. такие условия, когда конц. ионов Н+ и ОН- не влияют на скор., т.е. соотв.

конст. можно пренебречь, скорость многих реакций зависит от концентраций

недиссоциированной кислоты и сопр. основания А-. Считая, сто вклад. некат. р-ции мал,

получаем: $k_k = k_{HA} C_{HA} + k_{A-} C_{A-}$.

Окислительно-восстановительный катализ. Определяющей стадией многих ОВР

является перенос е от 1 реагента к др. Этот пр. в ряде случаев протекает медленно. Тогда

применяют К, ускоряющие стадию переноса е. (разложение пероксида водорода,

гидрирование, окисление орг. соед. молек-м кислор.). Скорость реакции в целом

определяется скоростью лимитирующей стадии последовательных реакций.

Автокатализ. Явление ускорения р под действием продукта самой ХР. В начале скор. реак.

очень низка, затем она резко увеличивается и лишь на закл. этапе уменьшается. Нач. пром.,

когда скор. низк – индукционный период. (реакция йодирования ацетона, кат-я в водн. р-рах

ионами водорода). Зависимость скорости от времени – достиг. максимума, потом сниж (за

счет уменьш. конц. исх. реаг.).

Понятие о гетерогенном катализе. Роль адсорбции. Энергетическая диаграмма гетерогенного каталитического процесса.

Гетерогенный катализ. В гетерог. К реак-е в-ва и катализатор находятся в разных агр. сост. Наиб. часто катализатор предст. собой ТВ. в-во, а реак. являются газами или жид. Р прот. на пов. К. => св-ва пов. суц-но влияют на активность К. Гетер К проц. оч сложны. Если К имеет дост-но развитую пов-ть, можно выд. 7 стадий кат процесса: 1) диффузия реак. в-в к пов. К (внешняя диф.) 2)диффузия в поры кат-ра (внутр. диф.) 3)адсорбция реагентов на пов-ти К 4)Хим. превр.на пов-ти кат-ра(может происх. в неск. стадий) 5) десорбция реак. с пов. К 6)диф. продуктов р-ции в порах к внешней пов-ти гранул катализатора. 7) диф. прод. от внешн. пов. К

В ГК значит. роль играет адсорбция (К р-ция происх. в пов-ном слое).

Энерг. диагр. – отличается от гомог. кат. наличием энтальпий адс. и дес. Мол. прод. должны быть оторв. от пов-ти, на это затр. Е (энтальпия дес.). Только некот. особ. сочет. Еа, Ндес. и адс. будет спос. ускорению К проц.

Кинетика гетерог КР: Для ГК пр. роль одного из реагентов играют адсорбционные центры ТВ. пов-ти, кот. следует включать в соотв. Ур-ия. Элем. ХР между адс-ми частицами:

$\nu_A A_{ads} + \nu_B B_{ads} \rightarrow \nu_D D_{ads} + \nu_F F_{ads}$. Если прод. реак. заним. на пов. больше адс. центров, чем исх. в-ва на вел. Δn , то превр-ие в адсорбционном слое окажется возможным при наличии недост. числоа свободн. центров Q адс. Поэт. стех. Ур. можно запис:

$\nu_A A_{ads} + \nu_B B_{ads} + \Delta n Q \rightarrow \nu_D D_{ads} + \nu_F F_{ads}$. Если этот процесс протек в 1 стадию, то скорость: $r_1 = k_1 \theta_A^{\nu_A} \theta_B^{\nu_B} \theta^{\nu_{\Delta n}}$, $r_{-1} = k_{-1} \theta_D^{\nu_D} \theta_F^{\nu_F}$. ($\Delta n > 0$). Если в элем.

акте. прин. уч-ие мол. в-ва А, не занимающие адс. центров на пов. К (пост-ие из газовой фазы), то Ур-ие прин. вид. – вместо а просто А(г). а выр-ие скорости

$$r_1 = k_1 p_A \theta_B^{\nu_B} \theta^{\nu_{\Delta n}}$$

Существенное отличие гетерог. проц. от гомогенного сост в том, что для дан. элем. р-ции порядок. и эффект. Еа зависят от адсорбционной спос-ти всех присутств. в сист. в-в. Если идет превр-ие адс. молекул Аадс->Вадс+Дадс. Записываем Ур-ие изотермы. Допускаем, что В и D адс-ся слабо. Тогда, опять, 3 случая : А адс. слабо (р-ция следует кинетике 1 пор). В-во А адс. со средн. силой: $r = k r_a^m$, где обычно $m < 1$ (кинетика дробного порядка). 3. В-во А адс-ся сильно. $r = k$.

Растворы. Современные представления о физико-химических процессах образования растворов. Энергетический эффект при растворении. Насыщенные, ненасыщенные, перенасыщенные растворы. Растворимость. Зависимость растворимости от T и P . Закон Генри-Дальтона. Способы выражения концентрации растворов.

Гомогенные смеси двух и более компонентов, относительное количество которых может непрерывно меняться в различных пределах, называют *растворами*.

При смешении двух и более веществ происходит образование либо новых соединений в результате протекания химической реакции, либо смеси, которую можно разделить на исходные составные части с помощью простых физических или механических методов. Такие смеси, называемые *дисперсными системами* (от лат. *dispergo* — рассеиваю, рассыпаю), могут быть неоднородными (гетерогенными) или однородными (гомогенными). Обычно термин «дисперсные системы» используют для указания на многофазность объекта.

По агрегатному состоянию различают *газовые, жидкие и твердые* растворы. Как известно, газы всегда самопроизвольно смешиваются и образуют гомогенные системы. Примером газового раствора служит воздух. Образование однородных твердых фаз переменного состава возможно, если растворенное вещество заменяет в кристаллической структуре растворителя атом на атом, ион на ион или молекулу на молекулу (твердый раствор замещения), или атомы (молекулы) растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя (твердый раствор внедрения). К твердым растворам относятся многие металлические сплавы, например сплав серебра и золота. Изучением твердых растворов занимается *кристаллохимия*.

Образование растворов протекает как с поглощением ($\Delta_s H > 0$), так и с выделением ($\Delta_s H < 0$) теплоты, поскольку сопровождается эндотермическими процессами разрушения исходных связей растворителя и растворенного вещества и экзотермическим процессом образования новых связей (сольватацией). Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

Интегральная энтальпия растворения $\Delta_s H_{\text{инт}}$ — это тепловой эффект растворения 1 моль вещества в некотором количестве чистого растворителя. Ее можно рассчитать по формуле

$$\Delta_s H_{\text{инт}} = \frac{\Delta_s H}{n_i}; \quad \Delta_s H = -m c_p \Delta T,$$

n_i — число молей растворенного вещества. В свою очередь где m — масса раствора; c_p — удельная изобарная теплоемкость раствора; ΔT — изменение температуры.

сольватов) молекул растворителя. Процесс растворения протекает самопроизвольно до тех пор, пока химический потенциал (см. гл. 6) чистого компонента μ_i^0 превышает химический потенциал данного компонента в растворе μ_i .

При $\mu_i^0 = \mu_i$ в системе устанавливается равновесие:

чистый компонент \rightleftharpoons растворенный компонент

Иными словами, больше вещества при данных условиях раствориться не может. Такой раствор называется *насыщенным*, а концентрация (состав) насыщенного раствора — *растворимостью*. В справочниках часто растворимость выражают через *коэффициент растворимости* k_s , равный отношению массы растворенного вещества m_i к массе растворителя m_s : $k_s = m_i / m_s$.

Растворимость веществ определяется физическим и химическим сродством молекул растворителя и растворенного вещества, т.е. зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия в чистых компонентах. Если значения энергии взаимодействия близки, растворимость, как правило, высока, а если сильно различаются — мала. Отсюда следует эмпирическое правило, установленное еще алхимиками: подобное растворяется в подобном. Так

Закон парциальных давлений или *закон Дальтона* (Дж. Дальтон, 1801).
Общее давление смеси газов, химически не взаимодействующих между собой, равно сумме их парциальных давлений:

$$p = \sum_i p_i$$

Парциальное давление p_i — давление i -го газа, входящего в состав смеси, которое создавал бы этот газ, если бы он один при той же температуре занимал объем, равный объему всей смеси.

1. *Массовая доля* компонента ω_i — отношение массы i -го компонента m_i к массе раствора Σm_i :

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

2. *Молярная (мольная) доля* компонента X_i — отношение числа молей i -го компонента n_i к сумме молей Σn_i всех компонентов, образующих раствор, безразмерная величина

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

3. *Моляльная концентрация*, или *моляльность*, C_m — число молей n растворенного вещества, приходящихся на 1 кг растворителя, моль/кг:

$$C_m = \frac{n}{m_s} = \frac{m}{Mm_s}$$

где m — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль; m_s — масса растворителя, кг.

4. *Молярная концентрация*, или *молярность*, C — число молей n растворенного вещества в 1 л раствора, моль/л, или сокращенно М:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$$

где V — объем раствора, л; m — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

5. *Молярная концентрация химического эквивалента*, или *нормальная концентрация*, или *нормальность*, $C_{\text{эkv}}$ — число молей химического эквивалента $n_{\text{эkv}}$ растворенного вещества в 1 л раствора, моль экв/л, или сокращенно н.:

$$C_{\text{эkv}} = \frac{n_{\text{эkv}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{эkv}}V} = \frac{mz_{\text{эkv}}}{MV}$$

6. *Массовая концентрация*, $C_{\text{масс}}$ — масса растворенного вещества m в 1 л раствора, г/л: $C_{\text{масс}} = \frac{m}{V}$

Идеальные растворы. Закон Рауля и следствия из него. Фазовые диаграммы. Осмос. Уравнение Вант-Гоффа.

P -р называется идеальным, если химический потенциал каждого компонента линейно зависит от логарифма мольной доли этого компонента.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i,$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го компонента; X_i — мольная доля i -го компонента в растворе;

$\frac{\Delta p}{p_1^0} = X_2$, и закон Рауля сформулировать следующим образом: относительное понижение давления пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

Сл-я: $T(\text{кип})_{\text{ра-ра}}$ выше $T(\text{кип})_{\text{раств-ля}}$ и $T(\text{крис})_{\text{рас-ра}}$ ниже $T(\text{крис})_{\text{раств-ля}}$.

В случае когда все компоненты раствора летучие, общее давление пара над раствором, согласно закону Дальтона, равно сумме парциальных давлений его компонентов: $p_{\text{общ}} = \sum_i p_i$. Уравнение (13.8) характеризует линей-

ную зависимость давлений насыщенного пара компонента от его мольной доли в растворе, что возможно только в идеальных растворах (рис. 13.3, а). Для реальных растворов линейная зависимость общего давления от состава раствора нарушается: наблюдаются положительные (рис. 13.3, б) и отрицательные (рис. 13.3, в) отклонения.

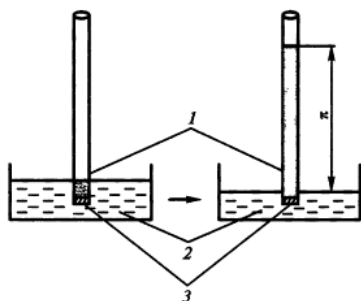


Рис. 13.5. Схема осмоса:

1 — раствор; 2 — растворитель; 3 — полупроницаемая мембрана

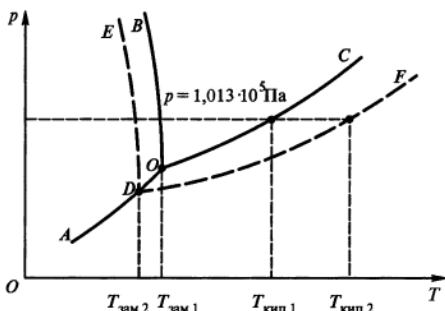


Рис. 13.4. Фазовая диаграмма чистого растворителя (сплошная линия) и раствора (пунктирная линия):

растворитель будет диффундировать через перегородку (рис. 13.5). Процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку называется *осмосом* (от греч. *osmos* — давление).

Как показал Я. Вант-Гофф (1884), для разбавленных растворов осмотическое давление π определяется мольной концентрацией раствора (*уравнение Вант-Гоффа*):

$$\pi = iCRT, \quad (13.17)$$

где i — коэффициент диссоциации, названный Вант-Гоффом *изотоническим коэффициентом*; C — концентрация раствора, моль/м³.

Растворы электролитов. Классическая теория электролитической диссоциации Аррениуса. Степень и константа диссоциации и факторы, влияющие на них. Закон разбавления Освальда.

Раствор электролита представляет собой смесь молекул растворителя и сольватированных молекул и ионов растворенного вещества.

Процесс распада полярного вещества в растворе на ионы называют *электролитической диссоциацией* (ионного — *ионизацией*). По способности к электролитической диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные и слабые. К *сильным электролитам* обычно относят вещества, которые в растворе практически полностью диссоциированы на ионы. *Слабыми электролитами* считают вещества, степень диссоциации которых невелика. Понятие *степени диссоциации электролита* α как величины, равной отношению числа распавшихся (диссоциированных) молекул $N_{\text{дисс}}$ к общему числу молекул N_0 электролита,

$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_0}$, было введено С. Аррениусом (1887) — создателем первой количественной теории растворов электролитов.

$K_{d(C)} = \frac{[K^{Z_1+}]^m [A^{Z_2-}]^n}{[K_m A_n]}$ где $[K^{Z_1+}]$, $[A^{Z_2-}]$ — равновесные молярные концентрации катионов и анионов соответственно; $[K_m A_n]$ — равновесная молярная концентрация недиссоциированных молекул электролита.

Рассмотрим раствор слабого *бинарного* электролита (число ионов, на которые диссоциирует электролит $n = 2$, зарядовые числа ионов равны $Z_1 = Z_2 = Z$) с молярной концентрацией C , степень диссоциации которого α :



В состоянии равновесия концентрации катионов K^{Z+} и анионов A^{Z-} будут равны $[K^{Z+}] = [A^{Z-}] = \alpha C$, а концентрация недиссоциированных молекул $[KA] = (C - \alpha C) = C(1 - \alpha)$. Используя уравнение (14.1), получают

$$K_{d(C)} = \frac{[K^{Z+}][A^{Z-}]}{[KA]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C}$$

или

$$K_{d(C)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C. \quad (14.2)$$

Это выражение описывает *закон разбавления (или разведения) Освальда*. В случае когда степень диссоциации электролита $\alpha \ll 1$, что имеет место при $\frac{C}{K_{d(C)}} \geq 100$, величиной α по сравнению с 1 можно пренебречь и закон раз-

бавления Освальда записать в упрощенном виде

$$K_{d(C)} \approx \alpha^2 C. \quad (14.3)$$

Закон Рауля для растворов электролитов. Коэффициент диссоциации и связь его со степенью диссоциации. Элементы теории сильных электролитов (Теория Дебая-Хюккеля). Ионовая сила, активность и коэффициент активности.

Понижение давления пара растворителя над раствором определяется в основном количеством растворенных частиц. Однако количество растворенных частиц в растворах электролитов, в отличие от растворов неэлектролитов, определяется не только концентрацией раствора, но и степенью диссоциации электролита, поскольку, как уже отмечалось, все молекулы или часть молекул электролита в растворе распадаются на ионы. Поэтому в (13.10) следует ввести коэффициент диссоциации (коэффициент ионизации) i , учитывающий увеличение числа частиц в растворе в результате электролитической диссоциации

Коэффициент диссоциации i показывает, во сколько раз число частиц в растворе электролита больше числа частиц в растворе неэлектролита той же концентрации, т.е. для растворов неэлектролитов $i = 1$, а для растворов электролитов $i > 1$. Если в результате диссоциации одной молекулы электролита образовалось n ионов (например, при диссоциации уксусной кисло-

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = iX_2.$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

В растворах сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, даже в растворителях, имеющих высокую диэлектрическую проницаемость, роль взаимодействия ионов высока. Согласно электростатической теории Дебая—Хюккеля—Онзагера (1923), сольватированные ионы в растворах сильных электролитов окружены преимущественно сольватированными ионами противоположного знака, так называемой ионной атмосферой, радиус r_d которой может быть рассчитан по формуле

$$r_d = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{2e^2 \cdot 1000 N_A I}},$$

где r_d называется также дебаевским радиусом экранирования; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; ϵ_0 — электрическая постоянная; I — ионная сила раствора.

позволяет применять их для описания любых систем. Активность a электролита суммарно отражает все эффекты взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя:

$$a = \gamma C_m$$

где C_m — моляльная концентрация электролита; γ — коэффициент активности, который можно рассматривать как меру различия поведения электролита в данном растворе и в растворе, который принимают за идеальный.

бавленных растворах. Сила электростатического взаимодействия ионов с их окружением (ионной атмосферой) определяется плотностью заряда в этом окружении, а плотность заряда, в свою очередь, зависит от того, сколько ионов находится в единице объема раствора, т.е. от их концентрации, и от того, какой заряд несут эти ионы. Мерой этого взаимодействия является ионная сила раствора I , рассчитываемая по формуле

$$I = 0,5 \sum_i C_{m,i} Z_i^2$$

где $C_{m,i}$ — моляльная концентрация i -го иона; Z_i — зарядовое число i -го иона

Электрическая проводимость растворов электролитов: удельная и молярная.

Зависимость электропроводности от концентрации. Закон Кольрауша. Коэффициент электропроводности и степень диссоциации.

Мерой способности вещества проводить электрический ток является *электрическая проводимость (электропроводность) L* — величина, обратная электрическому сопротивлению R . Так как

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad L = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}, \quad \kappa = \frac{1}{R} \frac{S}{l}, \quad \lambda = \kappa V = \frac{\kappa}{C},$$

где ρ — удельное сопротивление, Ом · м; S — поперечное сечение, м²; l — длина проводника, м; κ — удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹ · м⁻¹ или См/м.

Удельная электрическая проводимость κ раствора электролита — это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м², расположенными на расстоянии 1 м:

где $\frac{l}{S}$ — *постоянная электролитической ячейки*, которую определяют непосредственным измерением или в калибровочном опыте. Согласно *закону Ома*,

Для исследования поведения ионов в растворе удобно использовать *молярную электрическую проводимость λ* раствора. Она характеризует проводящую способность всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль электролита в растворе данной концентрации, помещенном между двумя параллельными электродами одинаковой формы и площади, расстояние между которыми равно 1 м. Так как между электродами находится раствор объемом V (м³), то соотношение между молярной и удельной электропро-

С уменьшением концентрации молярная электрическая проводимость как сильных, так и слабых электролитов возрастает и стремится к предельному значению λ^∞ . Эта величина отвечает электрической проводимости ги-

$$\lambda^\infty = ZF(u_+^\infty + u_-^\infty) = ZFu_+^\infty + ZFu_-^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \quad (14.46)$$

Произведения $ZFu_+^\infty = \lambda_+^\infty$ и $ZFu_-^\infty = \lambda_-^\infty$ называют *предельной молярной электрической проводимостью иона* (катиона и аниона соответственно). Таким образом, молярная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора равна сумме двух независимых слагаемых. Соотношение (14.46), установленное Ф. Кольраушем (1879), называют *законом независимого движения ионов*, или *законом Кольрауша*. Предельная молярная электрическая проводимость — специфическая величина для данного вида ионов, зависящая только от природы растворителя и температуры.

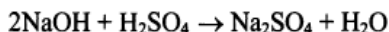
В соответствии с (14.45) и (14.46) молярная электропроводность λ и предельная молярная электропроводность λ^∞ связаны соотношением

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} = \alpha f_\lambda, \quad \text{где } f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} \text{ — коэффициент электрической проводимости}$$

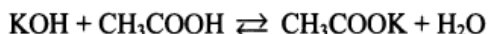
Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью, $\alpha = 1$

Равновесия в водных растворах слабых электролитов. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатель.

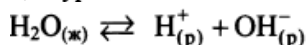
в реакциях нейтрализации равновесие смещено в сторону образования слабого электролита — воды, и, если остальные участники являются сильными электролитами, реакции нейтрализации протекают до конца:



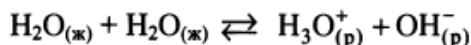
если кислота или основание являются слабыми электролитами, равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита (H_2O), но реакция до конца не протекает, и в растворе образуется избыток ионов OH^- или H^+ . Так, при нейтрализации слабой уксусной кислоты сильным основанием



Наиболее распространенный природный растворитель, вода, представляет собой слабый электролит. По упрощенной схеме ее диссоциацию можно выразить следующим уравнением:



С учетом гидратации ионов водорода одно из уравнений диссоциации можно представить так:



Константу диссоциации воды можно записать в виде
$$K_{d(\text{C})} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{d(\text{C})}[\text{H}_2\text{O}] = \text{const.}$$

Произведение концентраций ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ называют *ионным произведением воды* $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и рассчитывают по термодинамическим данным процесса диссоциации:

Таким образом, при температуре $T = 298 \text{ K}$:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Для указания концентрации ионов водорода в растворе используют *водородный показатель*

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ а для обозначения концентрации ионов гидроксида — *гидроксидный показатель*:

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

при этом в соответствии с определением стандартного состояния все величины молярных концентраций (активностей) отнесены к стандартной концентрации (активности), т.е. безразмерны. При температуре $T = 298 \text{ K}$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad (14.15)$$

в кислотной среде $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$;

в щелочных растворах $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$.

При необходимости более точных расчетов следует вычислять не pH ,

а $\text{p}a_{\text{H}^+}$:

$$\text{p}a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH} - \lg \gamma_{\text{H}^+} \quad (14.16)$$

Равновесие в системе «труднорастворимый электролит – его насыщенный раствор».
Произведение растворимости (ПР). Расчет растворимости соединений по знанию ПР.

Условия образования и растворения осадка.

В случае очень низкой растворимости электролита образуется сильно разбавленный раствор, который можно считать идеальным, и вместо термодинамической использовать концентрационную константу

$$K_C = \frac{[K^{Z_1+}]^m [A^{Z_2-}]^n}{[K_m A_n(\tau)]}$$

Концентрация твердой фазы $[K_m A_n(\tau)] = \text{const}$, тогда

$$K_C [K_m A_n(\tau)] = [K^{Z_1+}]^m [A^{Z_2-}]^n = \text{ПР} = \text{const}$$

При постоянной температуре в насыщенном растворе произведение концентраций (или активностей) ионов, на которые диссоциирует электролит, с учетом степеней, соответствующих стехиометрическим коэффициентам процесса диссоциации, есть величина постоянная, называемая *произведением растворимости* ПР малорастворимого электролита.

Чем меньше значение ПР, тем хуже растворяется соединение. При внесении в раствор избытка ионов K^{Z_1+} или A^{Z_2-} выпадет дополнительное

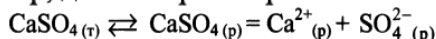
Произведение растворимости можно рассчитать, если известна растворимость малорастворимого электролита. Равновесные молярные концентрации ионов насыщенного раствора связаны с растворимостью соотношениями

$$[K^{Z_1+}] = mS \text{ и } [A^{Z_2-}] = nS,$$

где S — концентрация насыщенного раствора (растворимость), моль/л. Следовательно,

$$\text{ПР} = (mS)^m (nS)^n. \quad (14.37)$$

Например, для малорастворимого электролита



произведение растворимости связано с растворимостью соотношением

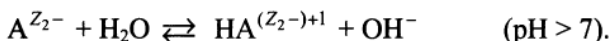
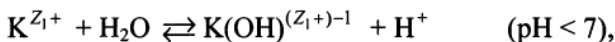
$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2.$$

Направление протекания реакции с участием электролитов (образование осадка, газа, слабого электролита). Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза.

Произведение растворимости зависит от температуры так же, как и соответствующая константа равновесия. Зная хотя бы два значения произведения растворимости электролита при двух значениях температуры, можно рассчитать термодинамические характеристики процессов растворения (см. гл. 13). Составляя систему уравнений:

$$\begin{aligned}\Delta_s G_1 &= -RT_1 \ln \text{ПР}_1 = \Delta_s H^0 - T_1 \Delta_s S^0, \\ \Delta_s G_2 &= -RT_2 \ln \text{ПР}_2 = \Delta_s H^0 - T_2 \Delta_s S^0,\end{aligned}$$

Условием образования осадка служит превышение произведения концентраций ионов над произведением растворимости: $C_{K^{Z_1+}}^n \cdot C_{A^{Z_2-}}^m > \text{ПР}$. Под протекает *гидролиз соли* — обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, приводящее к увеличению кислотности или щелочности раствора и образованию слабодиссоциированных соединений:

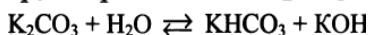


Различают четыре случая взаимодействия соли и воды.

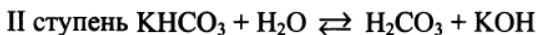
1. Если поляризующее воздействие и катиона, и аниона на молекулы воды невелико, то равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли почти не смещается ($\text{pH} = 7$), т.е. гидролиз практически не происходит. Это относится к солям, образованным сильным основанием и сильной кислотой, например KCl , $NaNO_3$, $CaSO_4$.

2. Если поляризующая активность аниона превосходит поляризующее действие катиона, имеет место *гидролиз по аниону*. Соли в этом случае образованы сильным основанием и слабой кислотой: KCN , Na_3PO_4 , CH_3COOK и др.

Например, гидролиз соли K_2CO_3 : I степень

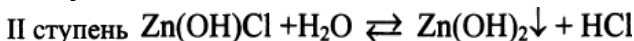
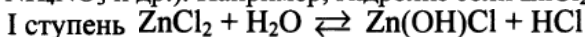


или сокращенное ионно-молекулярное уравнение $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$



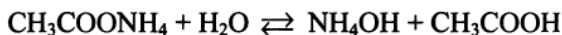
или сокращенное ионно-молекулярное уравнение $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$. Ясно, что гидролиз по аниону приводит к появлению избытка ионов OH^- , т.е. раствор становится щелочным ($\text{pH} > 7$).

3. Если анионы — слабые доноры электронов, а катионы обладают значительным поляризующим действием, происходит *гидролиз по катиону*. В этом случае соль образована слабым основанием и сильной кислотой ($CuSO_4$, $ZnCl_2$, NH_4NO_3 и др.). Например, гидролиз соли $ZnCl_2$:

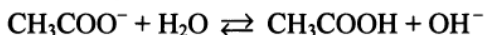
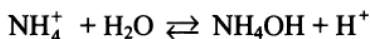


Избыток ионов H^+ в этом случае обуславливает кислотную среду раствора ($\text{pH} < 7$).

4. Если катионы и анионы обладают значительным поляризующим действием, т.е. соли образованы слабым основанием и слабой кислотой, то происходит *гидролиз по катиону и аниону*. Примером служит гидролиз соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



При этом протекают параллельно два процесса:



Количественными характеристиками гидролиза являются степень гидролиза и константа гидролиза. *Степень гидролиза* α_r равна доле гидролизированных молекул и может быть выражена отношением концентрации гидролизованной соли C_r к концентрации растворенной соли C :

$$\alpha_r = \frac{C_r}{C}$$

Степень гидролиза определяется тремя факторами: ее значение тем больше, чем ниже концентрация раствора, больше константа гидролиза и выше температура (гидролиз — эндотермический процесс). *Константа гидролиза* K_r соответствует величине константы равновесия процесса гидролиза и в отличие от степени гидролиза α_r , не зависит от концентрации раствора, поэтому является более удобной характеристикой процесса.

Если гидролиз протекает либо по катиону, либо по аниону:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \quad K_r = \frac{\alpha_r^2}{1 - \alpha_r} C$$

а при малых значениях α_r :

$$K_r \approx \alpha_r^2 C.$$

Если и по катиону и по аниону, то

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a K_b} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_b}$$

Возникновение двойного электрического слоя и скачка потенциала на границе металл-раствор электролита. Стандартный электродный потенциал. Понятие о стандартном водородном электроде. Уравнение Нернста. Ряд напряжений металлов.

При соприкосновении двух разнородных фаз система находится в неравновесном состоянии. Согласно второму закону термодинамики, она стремится к равновесию. Этот процесс сопровождается обменом заряженных частиц между фазами, в результате чего по одну сторону от границы раздела появляется избыток заряда определенного знака, а по другую — его недостаток. Возникает двойной электрический слой (ДЭС), напоминающий плоский конденсатор с заряженными обкладками, следовательно, на границе раздела фаз электрический потенциал ϕ резко изменяется и наблюдается скачок потенциала $\Delta\phi$.

Электродным потенциалом $\phi_{\frac{M^{z+}}{M}}$ называют величину, равную по модулю электродвижущей силе E (ЭДС) правильно разомкнутого гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода и электрода сравнения.

Наиболее важный электродный потенциал $\phi_{\frac{L}{M}}$ существует на границе металл — раствор электролита. При погружении металлической пластинки, с поверхности которой удалена оксидная пленка, в раствор электролита между металлом и раствором возникают ДЭС и скачок потенциала, называемый электродным потенциалом. Основная причина его существования — движение ионов между поверхностью металла и раствором.

Электродным потенциалом $\phi_{\frac{M^{z+}}{M}}$ называют величину, равную по модулю электродвижущей силе E (ЭДС) правильно разомкнутого гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода и электрода сравнения.

За электрод сравнения принимают стандартный водородный электрод, у которого активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л и давление газообразного водорода над раствором составляет 101,3 кПа. Поскольку во-

$$\phi_{\frac{M^{z+}}{M}} = \phi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \tilde{a}_{M^{z+}}$$

уравнение Нернста

Из уравнения (16.15) следует, что при относительной активности катионов металла в растворе, равной единице, $\phi_{\frac{M^{z+}}{M}} = \phi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0$ — стандартный

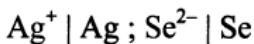
электродный потенциал. В теории величина $\phi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0$ есть скачок потенциала на

границе раздела фаз металл — раствор его соли при относительной активности катионов металла в растворе, равной единице. Практические (табличные) значения $\phi_{\frac{M^{z+}}{M}}^0$ (см. табл. П.6.1) отличаются от теоретических на $\phi_{\text{конт}}$.

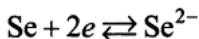
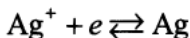
Потенциал окислительно-восстановительной системы увеличивается с ростом температуры и активности (концентрации) окисленной формы и уменьшается с ростом активности (концентрации) восстановленной формы. Уменьшение потенциала наблюдается при противоположном изменении указанных факторов (рис. 16.4).

Классификация электродов. Металлические электроды. Газовые электроды: водородный, кислородный. Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от рН.

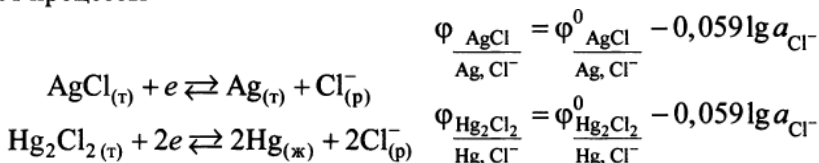
Электрод первого рода представляет собой пластинку, изготовленную из простого вещества (металла или полупроводника) и погруженную в раствор, содержащий его ионы. В качестве примеров приведем серебряный и селеновый электроды



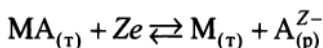
Для их электродных процессов характерно участие только одного вида ионов:



Электроды второго рода представляют собой металл, покрытый слоем его малорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида) и погруженный в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами труднорастворимого соединения. Условная запись электрода второго рода $A^{Z-} | MA, M$. В качестве примеров можно привести хлоридсеребряный $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$ и каломельный $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ электроды, на которых протекают процессы



Уравнение электродного процесса



Среди электродов первого рода в отдельную группу выделяют *газовые электроды*, к которым относятся водородный, кислородный, хлорный и др. Водородный электрод обратим относительно катиона, кислородный и хлорный — относительно аниона. Все газовые электроды конструктивно устроены одинаково. Они представляют собой инертный металл (Pt) с развитой поверхностью, хорошо проводящий электрический ток и обладающий каталитическими свойствами по отношению к электродному процессу. Платиновая пластинка электролитически покрывается слоем мелкодисперсной платины с целью увеличения адсорбции газа поверхностью металла. Платина одновременно контактирует с газом и раствором, содержащим соответствующие ионы.

$$\varphi_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} \stackrel{\text{ОН}^-}{=} 1,229 - 0,059\text{pH}$$

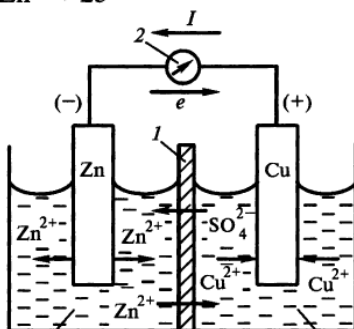
При увеличении рН раствора от 0 до 14 потенциал водородного электрода уменьшается от 0 до $-0,828$ В, а потенциал кислородного электрода — от 1,229 до 0,401 В (рис. 16.7, прямые *b* и *a* соответственно).

ГЭ. Определение pH раствора.

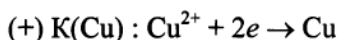
Химические гальванические элементы состоят из двух электродов, различающихся потенциалопределяющими процессами.

Различают *химические гальванические элементы с переносом* (при наличии в ЭХС границы раздела двух растворов электролитов) и *без переноса* (в отсутствие такой границы, т.е. при соединении анодного и катодного пространств солевым мостиком).

На аноде происходит процесс окисления, и цинк переходит в раствор в виде катиона



На катоде восстанавливаются ионы меди, осаждающиеся на пластинке:



1 2 3 4

Цифры на схеме указывают границы раздела фаз с соответствующими скачками потенциалов. Граница раздела между двумя растворами (проводниками второго рода) изображена пунктирной вертикальной чертой.

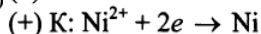
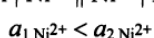
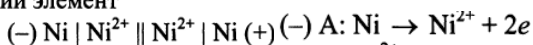
Электродвижущая сила гальванического элемента равна алгебраической сумме всех скачков потенциалов на границах раздела фаз при наступлении равновесия на каждой из границ

$$E = \varphi_{\text{конт}} + \varphi_a + \varphi_d + \varphi_k = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4$$

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_a = \varphi_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}}$$

Концентрационные гальванические элементы состоят из двух одинаковых электродов, у которых различаются активности одного или нескольких участников электродного процесса. Они генерируют электрическую энергию за счет выравнивания химических потенциалов веществ в растворах. Существуют следующие концентрационные элементы:

а) элементы с различной активностью иона в растворах электролита катодного и анодного пространств, например никелевый концентрационный гальванический элемент



б) элементы с одним раствором электролита, у которых различаются активности металла в составе сплавов катода и анода или давления газа в газовых полуэлементах, например амальгамный концентрационный элемент

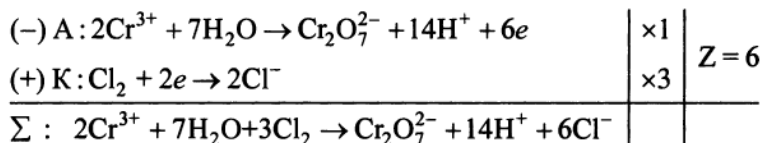


$$a_1 \text{Cd(Hg)} > a_2 \text{Cd(Hg)}$$

во внешней цепи и ионов во внутренней). Совершаемая при этом электрическая работа равна произведению перенесенного заряда (ZF) и разности потенциалов катода и анода (напряжение U)

$$W_{\text{эл}} = ZFU.$$

Уравнения анодной и катодной полуреакций и суммарное уравнение токообразующей реакции имеют вид



Для указания концентрации ионов водорода в растворе используют *водородный показатель*

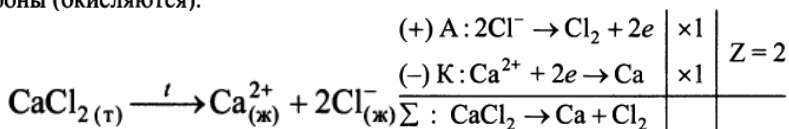
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Электролиз. Последовательность заряда ионов в расплавах и водных растворах при электролизе. Вторичные процессы при электролизе. Электролиз с растворимыми анодами. Потенциал разложения. Законы Фарадея. Выход по току. Электрохимический эквивалент. Применение электролиза в технике. Расчет толщины металлического покрытия, наносимого методом электролиза.

Электролиз — совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании электрического тока, подаваемого от внешнего источника, через раствор или расплав электролита. Ячейка, состоящая из двух электродов

Суммарный процесс при электролизе противоположен по направлению процессу, протекающему в ГЭ. Поэтому в электролизере анодом является

Наиболее просто протекает электролиз расплавов электролитов, так как в них существует по одному виду катионов и анионов, которые разряжаются на электродах. Положительно заряженные ионы (катионы) подходят к отрицательно заряженному электроду (катоде) и принимают от него электроны (восстанавливаются). Отрицательно заряженные ионы (анионы) движутся к положительно заряженному электроду (аноду) и отдают ему электроны (окисляются).



В водных растворах электролитов появляется второе вещество – вода. И при $\text{pH} < 7$, соли могут подвергаться гидролизу.

Все восстановители в зависимости от значений стандартных потенциалов подразделяют на две группы.

I. Восстановители, у которых стандартный потенциал меньше потенциала кислородного электрода при данном значении pH. Если $\varphi_{\text{M}^{z+}}^0 < 1,229 - 0,059\text{pH}$, то анод, изготовленный из этого металла, растворяется.

II. Восстановители, у которых стандартный потенциал превышает $\varphi_{\text{O}_2, \text{H}^+}^0 = 1,229 \text{ В}$. В этом случае идет электролиз с нерастворимым анодом

при следующей очередности разрядки ионов. Сначала окисляются простые ионы по мере роста значений их стандартных потенциалов, не превышающих 1,5 В (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-), с выделением простых веществ S, I_2 , Br_2 , Cl_2 . На аноде не окисляются ионы CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- . В этом случае выделяется кислород по уравнению (17.29) в щелочных растворах или (17.30) — в кислотных и нейтральных.

Суммарный процесс при электролизе противоположен по направлению процессу, протекающему в ГЭ. Поэтому в электролизере анодом является положительный электрод, на котором протекает реакция окисления, а катодом — отрицательный (реакция восстановления). Потенциал (напряжение) разложения ($U_{\text{нр}}$) — минимальное значение внешней разности потенциалов, приложенной к электродам, при которой начинается электролиз данного соединения. Для каждого вещества это константа, стандартное значение которой дано в справочниках.

$$U_{\text{нр}} = U_0 + (|\eta_{\text{а}}| + |\eta_{\text{к}}|) + \Sigma U$$

Первый закон Фарадея. Масса m_i вещества i , прореагировавшего на электроде ЭХС, пропорциональна электрическому заряду q , прошедшему через систему:

$$m_i \sim q; m_i = M_{\text{эx } i} q = M_{\text{эx } i} I t, \quad (16.1)$$

где $M_{\text{эx } i}$ — коэффициент пропорциональности, называемый *электрохимической эквивалентной массой*, г/Кл или г/(А · ч); I — сила тока, А; t — время пропускания тока, с; q — электрический заряд, Кл. Из (16.1) следует, что $M_{\text{эx } i}$ численно равна массе вещества, прореагировавшего на электроде при пропускании через систему заряда $q = 1$ Кл.

Второй закон Фарадея. При постоянном заряде, прошедшем через ЭХС, массы веществ, прореагировавших на электродах, соотносятся между собой как молярные массы их химических эквивалентов:

при $q = \text{const}$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{эkv } 1}}{M_{\text{эkv } 2}}. \quad (16.2)$$

Второй закон Фарадея применим к веществам, реагирующим:

- на аноде и катоде одной и той же ЭХС;
- на электродах последовательно соединенных ЭХС, для которых $I = \text{const}$, $t = \text{const}$, а следовательно, и $q = \text{const}$;
- на электродах любых ЭХС при $q = \text{const}$.

С использованием (16.1) и (16.2) выводится следствие из закона Фарадея, устанавливающее пропорциональность электрохимических эквивалентных масс и молярных масс химических эквивалентов веществ:

$$\frac{M_{\text{эx } 1}}{M_{\text{эx } 2}} = \frac{M_{\text{эkv } 1}}{M_{\text{эkv } 2}} M_{\text{эkv } i} = M_{\text{эx } i} F.$$

Выражая, с одной стороны, массу металла покрытия, согласно обобщенному уравнению законов Фарадея, а с другой, — как произведение плотности металла на его объем, можно определить толщину металлического покрытия δ :

$$\delta = \frac{M_A}{ZF\rho} \frac{I}{S} t \eta.$$

где ρ — плотность; M_A — молярная масса атомов; Z — зарядовое число катиона металла покрытия; F — постоянная Фарадея; $\frac{I}{S} = i$ — катодная плотность тока; S — площадь поверхности, на которую наносится металлическое покрытие; t — время процесса; η — коэффициент выхода по току.

Электролиз используют для анодирования алюминия. Алюминиевое

Особенности кинетики электрохимических процессов. Стадии электрохимической реакции. Поляризация электродов и ее виды (концентрационная, химическая и газовая). Перенапряжение: водородное перенапряжение. Влияние поляризации электродов на ЭДС гальванического элемента и потенциал разложения электролита в электролизе.

ской реакции определяется силой тока, протекающего через электрод. Для характеристики скорости электродных процессов используют значение *плотности тока* i , равной отношению величины силы тока I к площади поверхности электрода S :

Поскольку электрохимические реакции представляют собой разновидность гетерогенных процессов, *скорость электродного процесса* определяется как количество вещества, реагирующего на единице площади поверхности электрода в единицу времени. С учетом законов Фарадея

$$i = \frac{I}{S}, \quad r = \frac{m}{MS t} = \frac{I}{ZFS} = \frac{i}{ZF}$$

где r — скорость электродного процесса, моль/(м² · с); i — плотность тока, А/м²; S — площадь поверхности электрода, м². Из (17.32) следует, что $i = ZFr$.

В состоянии равновесия скорости катодного и анодного процессов равны, следовательно, равны и плотности тока, протекающего при восстановлении i_k и окислении i_a :

$$i_k = i_a = i_0.$$

При прохождении электрического тока равновесное состояние ЭХС нарушается и значение электродного потенциала изменяется. Явление изменения равновесного электродного потенциала при прохождении тока через ЭХС, а также значение изменения потенциала $\eta = \Delta\phi$, называют *поляризацией электрода*. Катодную η_k и анодную η_a поляризации рассчитывают, используя выражения

$$\eta_k = \phi_{kI} - \phi_k; \quad \eta_a = \phi_{aI} - \phi_a$$

где ϕ_k , ϕ_{kI} , ϕ_a , ϕ_{aI} — равновесные и неравновесные потенциалы катода и анода

Поляризация в гальваническом элементе $\eta_{гз}$ и в электролизере η , равна сумме катодной и анодной поляризаций:

$$\eta_{гз} = |\eta_k| + |\eta_a|, \quad \eta = |\eta_k| + |\eta_a| \quad I = \frac{E - U - \eta_{гз}}{R_1 + R_2}$$

и при некотором значении плотности тока i_{\max} в гальваническом элементе, находящемся в полностью поляризованном состоянии, потенциалы катода и анода могут стать равными друг другу, т.е. $U = 0$. В действительности полная поляризация невозможна, так как внутреннее сопротивление $R_2 \neq 0$.

Любая электрохимическая реакция протекает минимум в 3 стадии: 1 - подвод реагентов к электроду; 2 - собственно электрохимическая реакция; 3 - отвод продуктов реакции от электродов

Так как поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают катодную и анодную поляризации $\Delta\phi_k$, $\Delta\phi_a$. Изменение потенциала при прохождении тока также называется «перенапряжением» Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют **поляризационной кривой**

Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется **концентрационной поляризацией**.

Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называется **электрохимической поляризацией (перенапряжением)**.

Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется поляризацией:

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_p ,$$

где $\Delta\varphi$ - поляризация, φ_i - потенциал электрода при прохождении тока, φ_p - равновесный потенциал.

Изменение потенциала при прохождении тока также называется «перенапряжением». Этот термин обычно употребляют, когда известна причина изменения потенциала. Его также относят к некоторым процессам, например к катодному выделению (**водородное перенапряжение**).

Практическое применение электрохимических процессов. Химические источники тока. Аккумуляторы. Свинцовый аккумулятор. Топливные элементы. Водородно-кислородный топливный элемент.

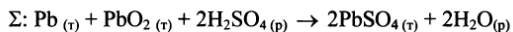
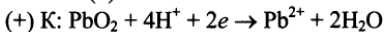
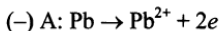
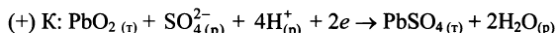
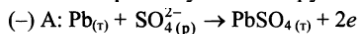
В металлургии электролизом получают металлы (электрометаллургия). Электролиз водных растворов солей называют гидроэлектрометаллургией, а расплавов солей или оксидов при высокой температуре — пирроэлектрометаллургией. Из соединений ионного типа электролизом можно выделить металл любой активности. Электролизом водных растворов получают золото, серебро, медь, никель, кобальт, цинк, хром, кадмий, марганец и другие металлы. Металлы, имеющие $\varphi_{M^{z+}}^0 < 0$ В, выделяются на катоде, так как

вследствие поляризации электродов $\varphi_{M^{z+}}^0 > \varphi_{H_2}^0$: (-) К: $M^{z+} + Ze \rightarrow M$. На

инертном аноде при электролизе сульфатов металлов выделяется кислород, серная кислота регенерируется в растворе.

Устройство, осуществляющее превращение химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую, называют *химическим источником тока (ХИТ)*. В этом случае ЭХС генерирует постоянный электрический ток, во внешнюю цепь включается гальванометр. Различают три вида ХИТ: гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. В источниках тока окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно, следовательно, в закрытой системе $\Delta_r G_r^0 < 0$.

Электрохимические аккумуляторы. *Аккумуляторами* называют устройства, в которых поэтапно происходит преобразование электрической энергии в химическую, а химической — в электрическую. Конструктивно



$$E = \varphi_{\text{PbO}_2, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+}^0 - \varphi_{\text{PbSO}_4, \text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} =$$

$$= 1,685 - (-0,356) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

ЭДС аккумулятора рассчитывают по уравнению

Топливные элементы. Это устройства непрерывного действия, в которых энергия сгорания топлива непосредственно превращается в электроэнергию. Они относятся к первичным химическим источникам тока. Окисление топлива происходит на поверхности индифферентных электродов (графит, Pt, Ag, Ni и др.), содержащих катализатор. Восстановителем (топливом) могут быть водород, гидразин, уголь, оксид углерода, углеводороды и другие органические соединения, окислителем чаще всего является чистый кислород или воздух.

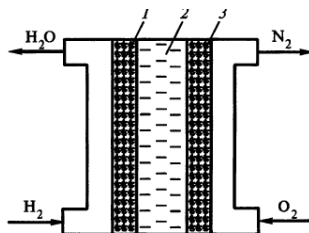


Рис. 17.4. Схема водородно-кислородного топливного элемента:

1 — анод; 2 — электролит; 3 — катод

Коррозия. Классификация коррозионных процессов. Скорость равномерной коррозии.

Коррозия - самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-хим. взаимодействия с окружающей средой. Если разрушение произошло из-за мех. причины - эрозия. Процесс коррозии железа - ржавление

По характеру разрушения поверхности различают коррозию:

а) *плошную (общую)*, при которой поражается вся поверхность изделия. Она бывает *равномерной и неравномерной*;

б) *локальную (местную)*, при которой поражаются лишь отдельные участки поверхности. Она проявляется в виде пятен, язв и *питтинга* (точечного разрушения на большую глубину). Перечисленные коррозионные разрушения являются макроскопическими дефектами.

Коррозионные среды бывают жидкими и газообразными, токопроводящими и неэлектролитами, естественными и искусственно созданными. К газообразным относятся природная атмосфера и газы, образующиеся при сгорании топлива или выделяющиеся в различных химических производствах. Жидкие — это жидкости-электролиты (водные растворы солей, кислот, щелочей, морская вода) и жидкости-неэлектролиты (сернистая нефть, бензин, керосин и др.). Естественными, кроме атмосферы, являются вода и почва, искусственными — многие химические вещества.

По механизму процесса коррозию подразделяют на *химическую и электрохимическую*. Причина коррозии металлов и сплавов состоит в их термодинамической неустойчивости, поэтому коррозионные процессы протекают самопроизвольно и сопровождаются убылью энергии Гиббса: $(\Delta_r G)_{p,T} < 0$. Чем

Отрицательный массовый (в дальнейшем массовый) *показатель* $r_{\text{масс}}$ указывает на потерю массы Δm в единицу времени t с единицы поверхности S испытуемого образца:

Глубинный показатель $r_{\text{глуб}}$ определяется отношением средней глубины h разрушения металла в единицу времени t :

Объемный показатель $r_{\text{об}}$ скорости коррозии равен объему V газа, поглощаемого (чаще всего O_2) или выделяемого (чаще всего H_2) единицей поверхности S металла газа в единицу времени t :

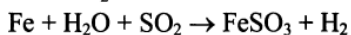
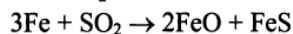
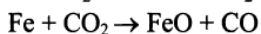
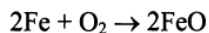
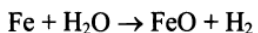
$$r_{\text{масс}} = \frac{\Delta m}{tS} \quad r_{\text{глуб}} = \frac{h}{t} \quad r_{\text{об}} = \frac{V}{tS} \quad r_{\text{глуб}} = r_{\text{масс}} \frac{365}{\rho_M}$$

где $r_{\text{глуб}}$ — в мм/год; $r_{\text{масс}}$ — в г/(м² · сут); 365 — число дней в году; ρ_M — плотность металла, кг/м³.

Химическая коррозия. Высокотемпературная газовая коррозия. Законы роста оксидных пленок. Фактор Пиллинга-Бэдвордса. Коррозия в среде жидких неэлектролитов.

Химическая коррозия характерна для сред, преимущественно не проводящих электрический ток. В зависимости от вида этих сред различают: химическую коррозию в жидкостях-неэлектролитах; химическую газовую коррозию (в дальнейшем газовую). Они не сопровождаются возникновением электрического тока и протекают по механизмам гетерогенных окислительно-восстановительных реакций.

Газовая коррозия является наиболее часто встречающимся видом химической коррозии и обычно протекает при высоких температурах в газах и парах агрессивных веществ, когда исключена возможность их конденсации на поверхности металла, поэтому ее называют *высокотемпературной коррозией*. Это коррозия сопел ракетных двигателей, лопаток газовых турбин, элементов электронагревателей и др. К газовым коррозионным агентам относятся O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2O , H_2S , Cl_2 и т.п. Их агрессивность по отношению к различным металлам не является одинаковой, следовательно, и скорость коррозии различается. Так, скорость окисления Fe, Co, Ni при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ возрастает в ряду $H_2O \rightarrow CO_2 \rightarrow O_2 \rightarrow SO_2$. При этом металлы в зависимости от скорости коррозии в атмосфере данных реагентов располагаются в возрастающий ряд: $Ni \rightarrow Co \rightarrow Fe$. На примере железа процессы окисления можно описать следующими уравнениями:



Важное условие при образовании оксидной пленки: ориентационное соответствие металлу, т.е. максимальное сходство кристаллических решеток металла и образующегося оксида при минимальном смещении атомов.

Окисление металлов — многостадийный гетерогенный процесс, благодаря которому вначале на поверхности образуется моно-, а затем и полимолекулярный слой оксида, так называемая *оксидная пленка*. Рост ее тол-

Обычно скорость r газовой коррозии, т.е. процесса окисления, выражают через скорость роста толщины δ оксидной пленки во времени t :

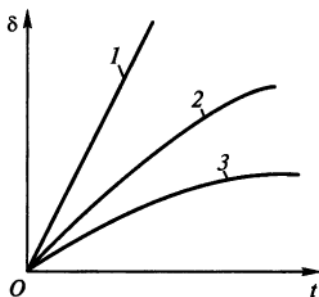


Рис. 18.2. Рост толщины δ оксидной пленки во времени t , описываемый законами:

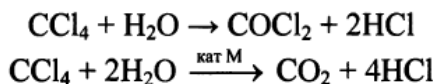
$$r = \frac{d\delta}{dt} \begin{cases} 1 - \text{линейным } (\delta = k't + A); \\ 2 - \text{параболическим } (\delta = \sqrt{2k''t + 2B}); \\ 3 - \text{логарифмическим } (\delta = k''' \ln t + C) \end{cases}$$

Примечание. k' , k'' и k''' — некоторые постоянные. Если в начальный момент времени на поверхности металла не было оксидной пленки, то постоянные интегрирования $A = B = C = 0$.

В оксидных пленках определенной толщины и совершенной структуры (без трещин, пор, вакансий и др.) процессы встречной диффузии прекращаются. Такие пленки и являются защитными. Чтобы обладать защитными свойствами, оксидная пленка должна удовлетворять следующим требованиям: быть сплошной, беспористой, химически инертной к агрессивной среде, иметь высокие твердость, износостойкость, адгезию (прилипаемость к металлу) и близкий к металлу коэффициент термического расширения. Главным требованием является *условие сплошности* Пиллинга—Бедвордса, согласно которому объем образовавшегося оксида должен быть больше израсходованного на окисление объема металла — $V_{M_{nO_n}} > V_M$. Отношение этих объемов называют *фактором сплошности* Пиллинга—Бедвордса α , который рассчитывают, используя молярную массу атомов M_M и плотность ρ_M металла, а также молярную массу $M_{M_nO_n}$ и плотность $\rho_{M_nO_n}$ его оксида:

$$\alpha = \frac{V_{M_nO_n}}{V_M} = \frac{M_{M_nO_n} \rho_M}{\rho_{M_nO_n} n M_M}, \quad (18.2)$$

Жидкости-неэлектролиты — это неэлектропроводные жидкие коррозионные среды неорганического (жидкий бром, расплавленная сера и др.) и органического (нефть, керосин, бензол и др.) происхождения. В чистом виде они малоагрессивны, однако присутствие в них даже небольших количеств примесей (меркаптанов, сероводорода, воды, кислорода и др.) резко увеличивают их химическую активность. Так, меркаптаны (R-SH) и сероводород



Электрохимическая коррозия. Механизм электрохимической коррозии. Анодный процесс. Закономерности протекания катодных процессов в различных средах. Факторы, приводящие к электрохимической коррозии. Скорость электрохимической коррозии. Факторы, влияющие на скорость коррозии. Симуляторы и ингибиторы коррозии. Коррозия малоуглеродистой стали в различных средах. Состав продуктов коррозии.

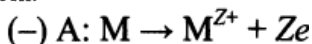
Химическая и электрохимическая коррозия относятся к гетерогенным окислительно-восстановительным процессам, протекающим на поверхности металлов и сплавов (на границе раздела фаз материал — коррозионная среда). При этом разрушаемый материал, являющийся восстановителем, непосредственно взаимодействует с окислителем коррозионной среды. По сте-

На практике чаще всего приходится иметь дело с электрохимической коррозией. Она, в отличие от химической, сопровождается возникновением электрического тока и протекает, как правило, в средах с хорошей ионной проводимостью. По условиям осуществления различают: коррозию в элек-

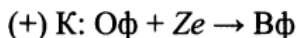
Механизм электрохимической коррозии сводится к возникновению и функционированию коррозионных гальванических макро- и микроэлементов, поэтому ее процессы аналогичны процессам, протекающим в химических источниках тока: гальванических и топливных элементах, аккумуляторах. Основное отличие коррозионных процессов — отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а перемещаются внутри него от анодных участков к катодным.

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух *сопряженных* (взаимосвязанных) полуреакций (в дальнейшем реакций), одновременно протекающих на поверхности металла:

а) *анодной*, сопровождающейся окислением атомов металла на анодных участках поверхности:

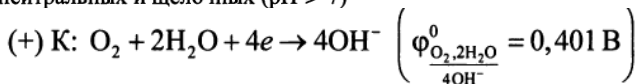


б) *катодной*, сопровождающейся восстановлением окислителя (окисленной формы компонента Оф) коррозионной среды (электролита) на катодных участках поверхности:

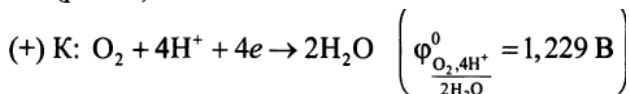


Окислители электрохимической коррозии называют *деполяризаторами*. К наиболее часто встречающимся деполяризаторам относятся молекулы кислорода O_2 , воды H_2O и ионы водорода H^+ . Основными катодными реакциями с их участием при электрохимической коррозии являются:

1) в азрированных (насыщенных кислородом) коррозионных средах: нейтральных и щелочных ($pH \geq 7$)

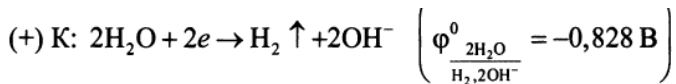


кислотных ($pH < 7$)

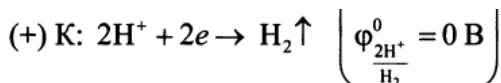


2) в деазрированных (несодержащих растворенный кислород) коррозионных средах:

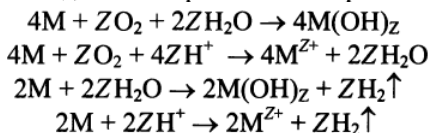
нейтральных и щелочных ($pH \geq 7$)



кислотных ($\text{pH} < 7$)



Чтобы получить уравнения реакций, лежащих в основе электрохимической коррозии металлов в различных средах (коррозионные токообразующие реакции), суммируют (18.3) поочередно с (18.4)–(18.7), предварительно уравнив число отданных и принятых электронов:



Причина коррозий - термодинамическая неустойчивость.

Электрохимическая коррозия протекает в средах с хорошей ионной проводимостью.

Причины, создающие неоднородность в системе металл-электролит (возникновение коррозионных микроэлементов): 1. неоднородность металлической фазы. 2. неоднородность жидкой фазы. 3. неоднородность наложения внешних условий.

Изменение температуры может ускорять и замедлять процесс электрохимической коррозии. Это связано с ее различным влиянием на скорость любой из стадий сопряженных реакций. Например, с увеличением температуры ускоряется диффузия и уменьшается концентрация газообразных растворенных веществ (O_2 , Cl_2), участвующих в электродных процессах, снижаются перенапряжение катодного восстановления окислителя (H^+ , O_2) и защитные свойства пленок из вторичных продуктов (малорастворимых солей, гидроксидов и др.), может измениться и полярность (катодные или анодные) металлических защитных покрытий.

По влиянию *кислотности раствора* (pH среды) на скорость электрохимической коррозии все металлы подразделяют на пять групп, каждая из которых имеет свой вид зависимости (рис. 18.6):

1) металлы с высокой коррозионной стойкостью в кислотных, нейтральных и щелочных растворах, такие как Ag, Au, Pt и др. Скорость их коррозии не зависит от pH раствора (рис. 18.6, а);

2) металлы, устойчивые в кислотных растворах, но нестойкие в щелочных — Mo, Ta, W и др. (рис. 18.6, б);

3) металлы, малостойкие в кислотных растворах, но устойчивые в щелочных — Ni, Cd и др. (рис. 18.6, в);

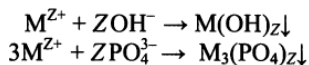
Влияние состава (вида, числа и концентрации компонентов) электролитной среды также имеет сложный характер. С возрастанием концентрации раствора скорость коррозии вначале увеличивается, а затем падает. Та-

Скорость движения электролита в большей степени влияет на коррозию, протекающую с кислородной деполяризацией, чем на коррозию с водородной деполяризацией. Это влияние имеет сложный характер: вначале скорость коррозии увеличивается (из-за возрастания скорости диффузии растворенного кислорода и уменьшения толщины диффузионного слоя), затем падает (за счет образования на поверхности защитной пленки), потом вновь резко возрастает (вследствие механического удаления (эрозии) защитной пленки движущимся потоком электролита).

Электрохимическая коррозия значительно ускоряется в присутствии небольшого количества веществ, называемых в соответствии с характером их действия *активаторами* (*ускорителями*, или *стимуляторами*). К их числу относятся галогенид-ионы: Cl^- , Br^- , I^- , которые, адсорбируясь на поверхности защитной пленки, вытесняют из нее кислород. При этом образуются растворимые галогениды металлов, переходящие в раствор. В пленке возникают поры, которые, облегчая доступ коррозионной среды, способствуют началу и дальнейшему усилению коррозии. Особенно велико влияние хлорид-ионов на растворение таких металлов, как железо, хром, никель, алюминий.

Защиту ингибиторами применяют в системах с постоянным или мало обновляемым объемом коррозионной среды (в котлах, цистернах, химических аппаратах). *Ингибиторами* называют химические соединения или композиции на их основе, введение которых в небольших количествах (до 1 % (масс.)) в коррозионную среду резко снижает скорость коррозии. По химическому

Процессы, описываемые уравнениями (18.4)–(18.7), называют *первичными процессами*, а их продукты — *первичными продуктами коррозии*. Кроме первичных при электрохимической коррозии протекают еще и *вторичные процессы* — химические взаимодействия первичных продуктов друг с другом, с компонентами электролитной коррозионной среды, с растворенными в ней газами и др. При этом образуются пленки малорастворимых *вторичных продуктов коррозии*, например, гидроксидов, фосфатов металлов:



Защита металлов от газовой коррозии. Методы защиты от электрохимической коррозии: легирование. Обработка среды. Неорганические и органические покрытия.

Электрохимическая защита.

Легирование (модифицирование) металлических материалов — эффективный процесс повышения их стойкости к воздействию агрессивных сред при обычной и повышенных температурах. Сущность его состоит в том, что в материал (металл, сплав), из которого изготавливают изделия, вводят легирующие компоненты, вызывающие его пассивацию. Ра:

Объемное легирование применяют в основном тогда, когда другие методы защиты от коррозии для данного материала не приемлемы. Его осуществляют на стадии выплавки конструкционных материалов. Считают, что

Поверхностному легированию подвергают уже готовые изделия. Его осуществляют методом ионной имплантации. Этот метод позволяет вводить любую модифицирующую добавку в любой металл при низкой температуре.

Изменение состава и свойств коррозионной среды, т.е. уменьшение ее агрессивности, осуществляют либо введением в нее специальных веществ — ингибиторов коррозии, либо соответствующей ее обработкой.

Защиту ингибиторами применяют в системах с постоянным или мало обновляемым объемом коррозионной среды (в котлах, цистернах, химических аппаратах). *Ингибиторами* называют химические соединения или композиции на их основе, введение которых в небольших количествах (до 1 % (масс.)) в коррозионную среду резко снижает скорость коррозии. По химическому

Механизм защитного действия большинства ингибиторов заключается в адсорбции (концентрировании) их на корродирующей поверхности и последующем торможении анодных (анодные ингибиторы) и катодных (катодные ингибиторы) процессов электрохимической коррозии, а также в образовании защитных и пассивирующих пленок (экранирующие ингибиторы). *Анодные ингибиторы* — это неорганические соединения, обладающие окислительными свойствами (хроматы, нитриты, молибдаты и др.). Адсор-

Катодная защита: подключение защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, присоединение к защищаемой конструкции электрода, изготовленного из более активного металла.

Анодная защита - анодная поляризация: потенциал защищаемого металла смещают в положительную сторону до значений, лежащих в пассивной области анодной поляризационной кривой, путем присоединения защищаемой конструкции к положительному полюсу внешнего источника тока, а вспомогательного электрода к

По механизму своего защитного действия и поведению изделия в целом в электролитной коррозионной среде, т.е. в условиях электрохимической коррозии, металлические защитные покрытия подразделяют на *катод-* отрицательному. *ные* — *коррозионно-стойкие* и *анодные* — *протекторные*.

Металлы катодных покрытий имеют в данной среде большие (более положительные) значения электродных потенциалов, чем значение потенциала металла, на который они нанесены. Это, например, серебряное

Металлы анодных покрытий имеют меньшие (более отрицательные) значения потенциалов в данной среде, чем потенциал металла, на который

они нанесены. Поэтому цинковое $\left(\varphi_{\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В} \right)$ или в некоторых сре-

Защитные покрытия, способы: металлизация, плакирование, термодиффузионный метод, газофазный метод. Силикатные эмали, конверсионные покрытия, лакокрасочные покрытия.

Положение металлов в периодической таблице элементов. Типы кристаллических решеток. Металлическая связь. Понятие о зонной теории. Природные соединения металлов. Общие физические и химические свойства металлов.

Диаграмма плавкости бинарной металлической системы. Понятие о твердом растворе. Условия образования тв. р-ра замещения. Анализ диаграммы по правилу фаз Гиббса-Коновалова.

значение имеют исследования зависимости температур начала и конца кристаллизации твердых веществ от состава системы. Графики, выражающие эту зависимость, называются **фазовыми диаграммами** или **диаграммами плавкости**.

Системы, компоненты которых неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях

В таких системах при кристаллизации выделяются одновременно оба компонента, входящие в одну кристаллическую фазу – **твердый раствор**. Во время кристаллизации состав твердой фазы непрерывно меняется и эвтектика отсутствует. **эвтектика представляет собой смесь веществ, имеющая минимальную температуру замерзания**. Область **I** – гомогенная система – жидкий раствор (расплав); **II** – гетерогенная система, состоящая из жидкого раствора и твердого раствора; **III** – гомогенная система – твердый раствор. Линия CSm_1D соответствует температурам начала кристаллизации, а кривая Cg_1PD – температурам плавления твердых растворов. При охлаждении жидкого расплава, отвечающего точке m до температуры m_1 , начнется кристаллизация твердого раствора. Для того, чтобы найти состав его первой порции, необходимо из точки m_1 провести горизонталь до линии плавления. Точка пересечения P отвечает составу твердого раствора. Наоборот, если состояние системы определяется точкой g , она представляет собой твердый раствор. При нагревании его до температуры, соответствующей точке g_1 , начнется плавление. Чтобы найти состав начинающейся образующейся жидкой фазы, проведем горизонталь до линии CSm_1D - точка пересечения S отвечает составу жидкого раствора. Если состояние системы характеризуется точкой, лежащей в области **II**, то состав равновесных фаз и их относительные количества можно найти так, как это было описано при рассмотрении предыдущих диаграмм.

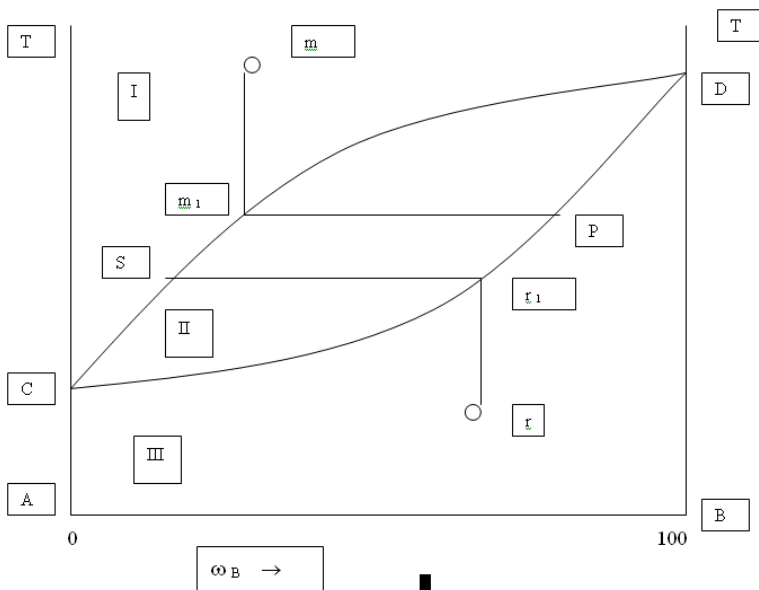


Диаграмма плавления бинарной металлической системы с образованием химического соединения. Анализ диаграммы по правилу фаз Гиббса-Коновалова. Понятие об интерметаллидах. Правило фаз Гиббса-Коновалова.

Сущность метода состоит в следующем. Берут вещество или смесь веществ и нагревают выше температуры плавления – получается гомогенная система. В жидкость погружают высокотемпературный термометр (или термопару), нагревание прекращают и через определенные промежутки времени фиксируют температуру. Строят график изменения температуры со временем, называемый кривой охлаждения.

Если это соединение термически устойчиво, то есть при плавлении не разлагается, то кривая его охлаждения подобна кривой охлаждения чистого вещества (рис. 2, а). Диаграмма состояния такой системы представлена на

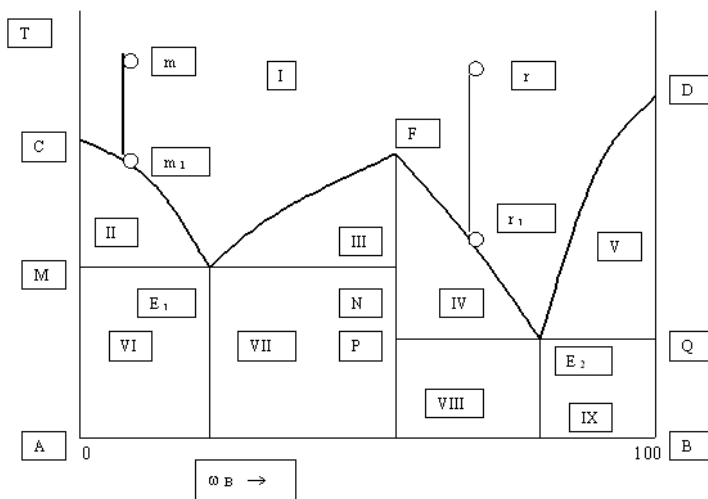


рис. 3. Диаграмма плавления системы, компоненты которой образуют химическое соединение

Точка F на диаграмме соответствует температуре плавления химического соединения AmBn. Диаграмма состоит как бы из двух эвтектических диаграмм, подобных изображенной на рис. 1. Каждая из частей диаграммы имеет свою точку эвтектики. Точка E 1 отвечает эвтектической смеси, состоящей из кристаллов вещества A и химического соединения, а точка E 2 – эвтектической смеси химического соединения и компонента B. На диаграмме можно выделить следующие области:

- I – гомогенная система, содержащая оба компонента в жидкой фазе;
- II – гетерогенная система, состоящая из кристаллов A и жидкого раствора обоих компонентов;
- III, IV – гетерогенные системы, состоящие из кристаллов химического соединения и жидкого раствора;
- V – гетерогенная система – кристаллы компонента B и раствор;
- VI – твердая эвтектическая смесь, содержащая кристаллы A и химического соединения и

избыток кристаллов А;

VII - твердая эвтектическая смесь $AmBn$ с А и избыток кристаллов $AmBn$;

VIII - твердая эвтектическая смесь, содержащая кристаллы химического соединения и компонента В и избыток кристаллов химического соединения; IX – та же смесь и избыток кристаллов компонента В. При охлаждении жидкого раствора, состав которого определяется точкой m , при температуре, определяемой точкой m_1 , начнется кристаллизация вещества А. Если же взять смесь g , то при понижении температуры до g_1 начнут выпадать кристаллы химического соединения.

Число степеней свободы в точке F равно нулю, так как для этой точки существует математическое уравнение, связывающее концентрации компонентов, а именно: на m моль А приходится n моль В, и число независимых компонентов равно 1. Тогда: $c = 1 - 2 + 1 = 0$. Таким образом, на данной диаграмме имеется 5 точек, соответствующих инвариантным системам: это точки С, D, E 1, E 2, F.

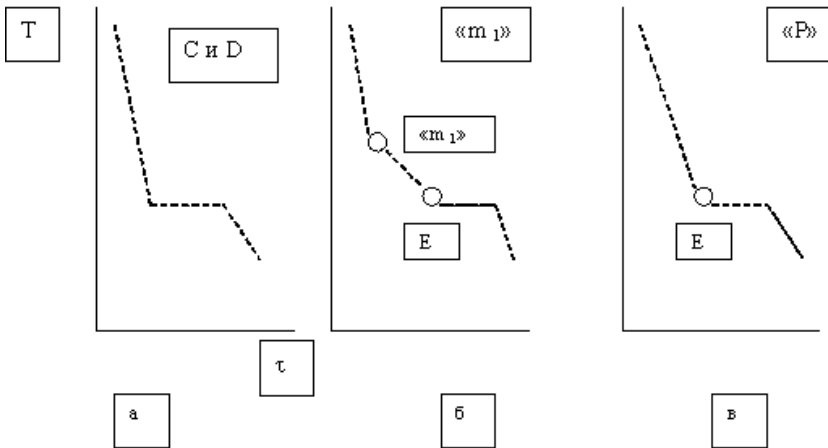
При благоприятных условиях в металлических системах образуются фазы с определённым стехиометрическим соотношением компонентов. Они получили название

интерметаллических соединений

Состав таких соединений весьма разнообразен, но определяется он в основном указанными выше двумя причинами - размером атомов, характером и числом электронов в зоне проводимости. Например если радиус атома А в 1,26 раза больше радиуса атома В, то объём атома А будет в 2 раза больше, чем В. В этом случае в кристаллической решётке металла атом В займёт одно место, а атом А - два. Соотношение атомов будет AB_2 . Фазы, образующиеся по такому принципу, называются **фазами Лавеса**. Типичным примером такой фазы может служить соединение $MgCu_2$.

Сплавы. Понятие о физико-химическом анализе. Термический анализ. Кривые охлаждения. Диаграмма состояния бинарной металлической системы с образованием эвтектики. Анализ диаграммы по правилу фаз Гиббса-Коновалова.

Твёрдые многокомпонентные металлические системы получили название **сплавов**. Диаграммы состояния систем твердое тело – жидкость строят на основании результатов **термического анализа**. Сущность метода состоит в следующем. Берут вещество или смесь веществ и нагревают выше температуры плавления – получается гомогенная система. В жидкость погружают высокотемпературный термометр (или термопару), нагревание прекращают и через определенные промежутки времени фиксируют температуру. Строят график изменения температуры со временем, называемый **кривой охлаждения**.



Смеси, образующие простую эвтектику

Диаграммы такого типа встречаются при изучении равновесий в системах: олово – свинец, цинк – кадмий, бензол – нафталин, хлорид натрия – вода. В таких системах компоненты неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и совершенно не растворяются в твердом состоянии. Диаграмма такого типа изображена на рис. 1.

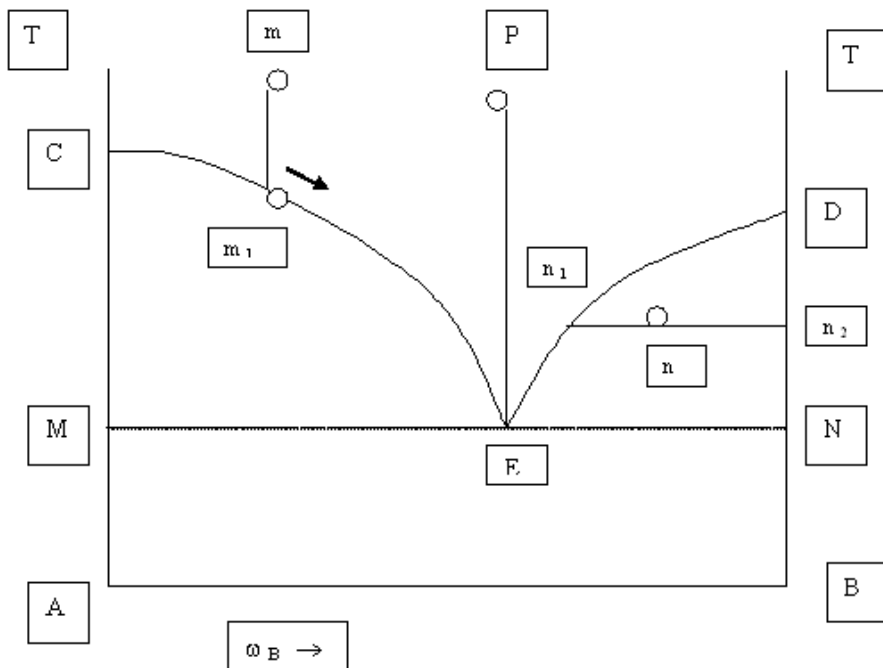
По оси абсцисс отложена массовая доля одного из компонентов В, по оси ординат – температура. Поскольку вещества находятся в конденсированном состоянии, давление на фазовые равновесия практически не влияет. Область на диаграмме, расположенная выше кривой CED, отвечает гомогенной жидкой системе. Точки С и D – это температуры кристаллизации (или плавления) чистых компонентов А и В. Если к чистому компоненту А добавить некоторое количество компонента В, то температура начала кристаллизации понизится. Мы знаем, что растворы начинают замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель (следствие из закона Рауля). Линия SE называется линией **ликвидуса** (или линией жидкости). Точно так же, если взять чистый компонент В и прибавлять к нему компонент А, температура начала кристаллизации будет понижаться (кривая DE). Точка пересечения кривых ликвидуса E называется **эвтектической точкой**, а соответствующая смесь – **эвтектической смесью** или просто **эвтектикой** (слово «эвтектика» происходит от греческого «легкоплавкий»).

Таким образом, **эвтектика представляет собой смесь веществ, имеющая минимальную температуру замерзания**

Линия MN на диаграмме называется **линией солидуса**, то есть твердого тела. Ниже этой линии существуют только твердые фазы.

Теперь возьмем на диаграмме точку n. Эта точка соответствует гетерогенной системе, состоящей из твердой и жидкой фаз. Для того, чтобы определить состав фаз, проведем через точку n горизонталь. Точка пересечения с линией ликвидуса n_1 покажет состав жидкой фазы. В точке n_2 горизонталь пересекается с осью ординат, отвечающей $\omega_B = 100\%$. Следовательно, твердая фаза представляет чистый компонент В. Относительные количества твердой и жидкой фаз можно найти по правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{тв}}} = \frac{nn_2}{n_1n}$$



Общая характеристика физических и химических св-в р-элементов. IIIA подгруппы.

Бор, Алюминий. Их получение, химические св-ва. Применение в технике.

В основном состоянии атомы элементов 3 - ей группы имеют конфигурацию ns^2np^1 с одним неспаренным электроном и двумя вакантными р - орбиталями. В соединениях, как правило, атомы находятся в состоянии sp^2 - или sp^3 – гибридизации с одной вакантной р – или sp^3 – гибридной орбиталью. Участие этой орбитали в донорно-акцепторном взаимодействии позволяет увеличиваться координационному числу (КЧ) атомов до четырех. Начиная с Al, в атомах появляются d – орбитали. С их участием КЧ может повышаться до 6, что особенно характерно для тяжелых элементов Ga, In, Tl. Координационная ненасыщенность атомов, образующих 3 связи, и наличие низких по энергии вакантных орбиталей приводит к тому, что, за исключением бора, в простых веществах элементов осуществляется металлическая связь. **ФИЗ-ХИМ св-ва:**

Бор Кристаллы бора черного цвета, тугоплавки ($T_{пл.} = 2300^0 \text{ C}$), диамагнитны, обладают полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1,55 \text{ эВ}$).

При комнатной температуре бор химически инертен и взаимодействует непосредственно только с фтором: $2\text{B} + 3\text{F}_2 = 2\text{BF}_3$. При нагревании бор окисляется хлором, кислородом и некоторыми другими неметаллами: $4\text{B} + 3\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3$ (700^0 C), $\Delta_f H = -1264 \text{ к Дж/ моль}$, $2\text{B} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3$.

Оксид бора B_2O_3 – кристаллическое вещество, $\text{O} = \text{B} - \text{O} - \text{B} = \text{O}$, угол $\text{BOB} = 95^0$. При взаимодействии с водой переходит медленно в борную кислоту: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{B O}_3$.

Отношение к галогенам. $2\text{B} + 3\text{F}_2 = 2\text{BF}_3$,

У бора есть вакантная 2 р – орбиталь, поэтому бор может образовывать комплексные соединения: $\text{BF}_3 + \text{HF} = \text{H}[\text{BF}_4]$,

Отношение к воде. $2\text{B} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = 2\text{H}_3\text{B O}_3 + 3\text{H}_2$ (температура красного каления).

Отношение к кислотам и щелочам. $2\text{B} (\text{аморфный}) + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na B O}_2 + 3\text{H}_2$

Концентрированные кислоты H_2SO_4 и HNO_3 окисляют B до $\text{H}_3\text{B O}_3$:

$\text{B} + 3\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{H}_3\text{B O}_3 + 3\text{NO}_2$, $2\text{B} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = 2\text{H}_3\text{B O}_3 + 3\text{SO}_2$.

Отношение к водороду. С водородом бор не реагирует

Получение бора Аморфный бор образуется по реакциям: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = \text{Mg O} + 2\text{B}$,

$\text{K}[\text{B F}_4] + 3\text{Na} = \text{K F} + 3\text{Na F} + \text{B}$

Алюминий

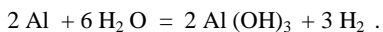
Легкоплавкий серебристый металл малой плотности, обладает высокой электропроводностью и пластичностью. От взаимодействия с кислородом, парами воды и углекислым газом атмосферы алюминий защищен плотной оксидной пленкой Al_2O_3

$2\text{Al} + 1,5\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\Delta_f H^0 = -1669,4 \text{ к Дж / моль}$

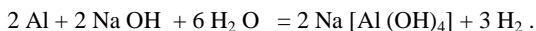
Алюминий химически активный металл. При комнатной температуре он реагирует с хлором,

бромом, а при нагревании – с фтором, иодом, серой, азотом, углеродом с образованием соответствующих бинарных соединений: Al Cl_3 , Al Br_3 , $\text{Al}_2 \text{S}_3$, Al N , $\text{Al}_4 \text{C}_3$

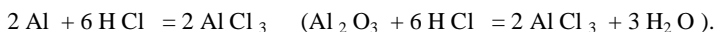
Лишенный оксидной пленки алюминий реагирует с водой



Алюминий растворяется в щелочах с образованием комплексных гидроксоалюминатов:



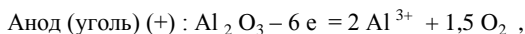
Алюминий легко растворяется в разбавленных растворах неокислительных кислот:



Малый радиус и большой положительный заряд катиона Al^{3+} служат причиной того, что он является активным комплексообразователем (к. ч. = 6): $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{AlF}_6]^{3-}$;

Получение алюминия

Промышленный метод получения алюминия – электролиз расплава $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$



Применение Алюминий – основа легких сплавов, его применяют для производства различных емкостей и аппаратов, фольги, проволоки, восстановителем в алюмотермии, для производства кабелей.

Общая характеристика элементов IV группы. Олово, свинец. Их получение.

Применение в технике.

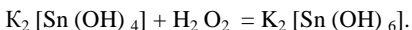
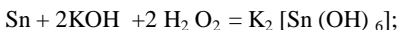
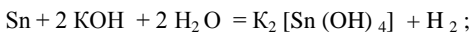
У атомов элементов 4-ой группы в основном состоянии есть вакантные орбитали на внешнем уровне. В основном состоянии они имеют конфигурацию $n s^2 n p^2$.

Свойства соединений элементов 4-ой группы определяются тем, что в них нет ни реакционноспособных неподеленных пар, ни вакантных p – орбиталей.

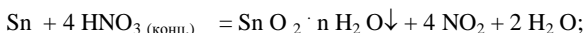
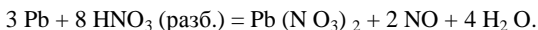
Свинец представляет типичный металл с плотной кубической упаковкой частиц в структуре (КЧ = 12). Для свинца характерна низшая степень окисления +2. Большинство солей Pb^{2+} ($PbCl_2$, PbI_2 , $PbSO_4$) малорастворимы, поэтому Pb плохо растворяется в соляной и серной кислотах и при стандартных условиях взаимодействует только с азотной кислотой. При нагревании растворяется в растворах щелочей: $Pb + 2 KOH + 2 H_2O = K_2 [Pb(OH)_4] + H_2$

Олово. При низких температурах устойчиво α - Sn (серое олово), имеющее алмазоподобную решетку. При $13,2^\circ C$ происходит переход α - Sn \leftrightarrow β - Sn (белое олово), $d^{20}(\alpha - Sn) = 5,75 \text{ г/см}^3$; $d^{20}(\beta - Sn) = 7,31 \text{ г/см}^3$. Обычное белое олово должно превращаться в серое при температурах $(-30) - (-50)^\circ C$. Из-за большой разницы в плотностях во время перехода металл рассыпается порошок.

Для олова уже в примерно равной степени характерны соединения, в которых оно находится в степенях окисления +2 и +4. В химическом отношении олово ведет себя как малоактивный амфотерный металл. На холоду оно реагирует с галогенами, но не окисляется кислородом. Олово медленно растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей Sn^{2+} и выделением H_2 . Концентрированные серная и азотная кислоты окисляют олово до SnO_2 . При нагревании олово растворяется в щелочах с образованием станнитов – гидроксокомплексов Sn (II), которые в присутствии окислителей переходят в соединения Sn (IV):



И на последок =):



, но при реакции с разбавленной HNO_3 , олово ведет себя как металл и дает катион Sn^{2+} .

Свинец при любых условиях реагирует с образованием нитрата свинца (II).

Физические и химические св-ва Кремния и Германия. Собственная и примесная проводимость элементарных полупроводников. Способы получения и методы очистки полупроводников.

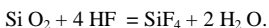
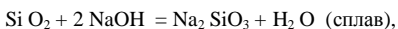
Кремний существует только в одной модификации: его кубические кристаллы построены по типу алмаза. В отличие от алмаза кристалл кремния непрозрачен и имеет отчетливый металлический блеск, что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны между $3p$ – и $3d$ – орбиталями по сравнению с $2p$ – и $3s$ – орбиталями углерода. Хотя в атоме кремния имеются вакантные орбитали ($3d$) и его КЧ может быть равно 6, тетраэдрическое окружение и КЧ = 4 более характерны для кремния, особенно в соединениях с кислородом. В силу этого кристаллический кремний, где его КЧ = 4, уже валентно- и координационно насыщен и поэтому сравнительно инертен.

При стандартных условиях он реагирует только с фтором. Взаимодействие с другими элементами, в том числе с кислородом и галогенами, протекает только при нагревании до $500 - 600$ °С. $Si + O_2 = SiO_2$, $\Delta_f H^0(298) = -911$ к Дж /моль (600 °С)

При высоких температурах кремний проявляет сильные восстановительные свойства:



химически инертен, не растворим в воде, кислотах (кроме HF), растворяется в щелочах



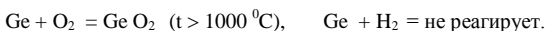
H_2SiO_3 – очень слабая кислота, химическая формула условна ($SiO_2 \cdot nH_2O$).

Мелкокристаллический кремний, загрязненный различными примесями, получают из диоксида SiO_2 восстановлением его магнием, алюминием или углеродом. Например, $SiO_2 + 2 Mg = Si + 2 MgO$.

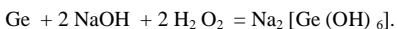
Почти все количество особо чистого кремния, применяемого в полупроводниковой технике, производят с использованием следующих реакций:



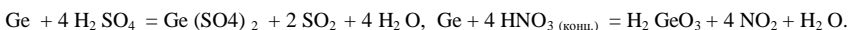
Германий – по свойствам похож на кремний. Единственная форма его простого вещества имеет кубическую алмазоподобную структуру с заметной делокализацией электронов по кристаллу, что делает германий типичным полупроводником. При стандартных условиях германий несколько более инертен, чем кремний: ни кислоты, ни щелочи не действуют на него. При комнатной температуре устойчив к воде и воздуху.



Даже с концентрированными щелочами он реагирует лишь в присутствии сильных окислителей, образуя гидроксокомплексы:



В отличие от кремния, германий способен при нагревании растворяться в концентрированных кислотах – окислителях:



Подобно олову Ge дает соединения, где он находится в степени окисления +2 (GeO , $GeCl_2$ и другие).

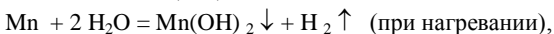
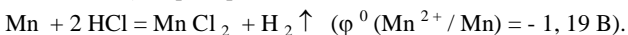
d-металлы. Полодение d-металлов в природической таблице. Зависимость изменения физических св-в от их электронного строения. Общие св-ва d-металлов. Зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных св-в от степени окисления. Понятие о металлообразных соединениях, их св-ва.

Св-ва. Большое число степеней окисления. Образование комплексных соединений. Образование окрашенных соединений. Парамагнетизм. Способность катализировать реакции.

Все d – элементы являются металлами. Как правило, они отличаются высокой твердостью, тугоплавкостью, значительной электропроводностью. Для каждой декады d – элементов наиболее устойчивы конфигурации d^0 (Sc, Y, La), d^5 (Mn, Tc, Re), d^{10} (Zn, Cd, Hg). Примеры: Ti^{4+} (d^0), Fe^{3+} (d^5), Zn^{2+} (d^{10}) - устойчивы; Cr^{2+} (d^4), Mn^{3+} (d^4) – нестабильны.

особенности d – элементов: большой выбор их валентных состояний и, как правило, широкие пределы изменения окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств. Полярность связей в соединениях с ростом степени окисления уменьшается. Для степени окисления (1 и 2) связь близка к ионной, для максимальной степени окисления она приближается к ковалентной. Поэтому, например, низшие оксиды и гидроксиды являются основными, высшие – кислотными, многие низшие галогениды – ионные кристаллы (хорошо растворимые соли), высшие галогениды – легкоплавкие, легколетучие вещества, подвергающиеся гидролизу.

Хим. Св-ва (на примере Mn):



Химические св-ва d-металлов определяются степенью заполнения электронами подуровня d, а также возможностью возбуждения электронов подуровня d и подуровня s для образования валентных связей.

D-металлы, обладающие небольшим кол-вом электронов в подуровне D, способны вступать в химические реакции с элементарными или сложными окислителями как восстановители и в первую очередь будут устанавливать химические связи электроны подуровня D.

D-металлы, обладающие электронными парами в подуровне D, имеют меньшие степени возбуждения и их окислительные числа тоже меньше, так как не все электроны подуровня D могут принимать участие в хим. реакциях.

D-металлы III, IV, V, VI, VII групп в высших степенях окисления проявляются св-ва, подобные св-вам p-элементов соответствующих групп.

D-металлы VIII, I, II групп, за исключением железа и его аналогов, обладают малыми степенями окисления и соединения их проявляют только металлические св-ва.

Соединениям высшей степени окисления св-ны ковалентно-полярные связи, приближающие эти соединения к соединениям p-элементов.

Соединения D-металлов высшей степени окисления в химических реакциях могут выступать как окислители, так как их устойчивость уменьшается, а следовательно, окислительная активность увлечивается от подгруппы титана к подгруппе железа.

