

<p>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</p> <p>Наличие в атоме массивного, но малого по размерам (по сравнению с атомом) положительного электрического заряда – ядра ($\sim 10^{-12}$ 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 орбиталам вокруг этого ядра.)</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>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 Δx – 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).</p>	<p>Квантовомеханическая теория строения атома. Уравнение Шредингера. Волновая функция. Квантовые числа. Формы s-, p-, d- атомных орбиталей.</p> <p>Квантово-механическая модель атома не обладает гладкостью. Законы движения частицы 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 – потенциальная энергия, E – 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).</p> <p>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 max значение n соответствует номер периода. Орбитальное квантовое число l определяет орбитальный номер 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 присписывается 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 совпадает с числом способов расположения орбиталей данного подуровня в пространстве, т.е. общему числу орбиталей на данном подуровне.</p> <p>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, dxy, dxz, dyz, dx²-y², dz².</p> <p>Собственный момент импульса электрона – спин. Может принимать только значение $\pm \frac{1}{2}$. Проекция вектора спина на опред. направление внешнего поля наз. спиновым квантовым числом, ms=$\pm \frac{1}{2}$. Спин – проявление релятивистских эффектов на микроскопическом уровне.</p>	<p>Строение многоэлектронных атомов. Принцип наименьшей энергии. Принцип Паули. Правло Хунда. Правило Клечковского. Электронные и электроно-графические формулы атомов элементов в основном и возбужденных состояниях.</p> <p>В многоэлектронных атомах, как и в атоме водорода, состояние каждого электрона можно характеризовать квантовыми числами. Меэлектронное отталкивание приводит к тому, что энергия электронов, имеющих одно и то же значение n, но разные значения l, становится различной. Последовательность заполнения с подуровней определяется принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Хунда.</p> <p>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.</p> <p>Принцип Паули: в атоме не м.б. 2 с одинаковым значением 4х квантовых чисел. Этот набор значений полностью определяет энергетическое состояние e, 2 e, находящихся на одной АО называются спаренными. Общее число орбиталей на э. уровне со зн. n = n². Следовательно, max электронная емкость = 2n².</p> <p>Правило Хунда определяет последовательность заполнения АО e 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 e).</p> <p>Распределение e по разл. АО называют e конфигурацией атома. Эл. конфигурация с наименьшей энергией соответствует основному состоянию атома, остальные конфигурации относятся к возбужденным состояниям. ЭК атома изображают 2-х способами: в виде e формул и e-графических диаграмм. При написании e формул используют p и l. Подуровень обозначают с помощью n и l (буквой). Число e на подуровне характеризует верхний индекс. Например, для основного состояния атома водорода: 1S¹</p> <p>В случае e-графических диаграмм распределение e по подуровням представляется 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 S (учетом структуры ЭК атома все известные Эл. в соответствии со значением орбитального квантового числа последнего заполняемого подуровня можно разбить на 4 группы: s, p, d, 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.</p>
<p>Периодический закон Д. И. Менделеева. Периодическое изменение физических и химических свойств элементов. Основные энергетические характеристики атома: энергия ионизации, средство к электрону. Электроотрицательность. Закономерности их изменения в периодической системе элементов.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>В группах объединены элементы, имеющие сходное строение внешнего э. уровня. Эл-ты аналогичны (в 1 группе) проявляют схожие хим. св-ва. Т.о., при послед. увеличении зарядов атомных ядер периодические повторяются конфигурации ЭО и, как следствие, периодически повторяются хим. св-ва элементов. В этом заключается физ. смысл периодического закона.</p> <p>Номер группы, как правило, указывает на число e, способных участвовать в образовании хим. связей (валентные электроны). – физический смысл номера группы.</p> <p>Важнейшие характеристики атомов: размеры, энергия ионизации, средство к электрону, электроотрицательность.</p> <p>Атомные радиусы - Орбитальные радиусы атомов изменяются периодически. В периодах, по мере роста заряда ядер ОР уменьшаются (при одинаковом числе э. ур. 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.</p> <p>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. (Э+E_и>>Э⁺+e), E – в кДж/моль. E хар-ет спос. ат. удерж. e – важная хар-ка его хим. акт-ти. Для много-е 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 вольтх.</p> <p>Средство к e атома – энергия, которая выделяется (или затрачивается) при присоединении в нейтральному атому e с образованием отрицательного иона: Э⁺+e>>Э⁻+E, в кДж/моль. Средство к e считают положительным, если присоед. сопр. выделением E и наоборот. Вызывает от e стр-ры атома. Наибольшим средством обладают Эл. гр. VIIA (галогены). В подгруппах сверху вниз уменьшается, но не всегда монотонно.</p> <p>Электроотрицательность. Это способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе e, участвующие в образовании хим. связи. В периоде э возрастает с увеличением порядкового номера, а в группе, как правило, убывает по мере увеличения ядра. Т.о. нам э – с-эл. 1-ой группы, наиб. – p-эл. ты 6, 7 групп.</p>	<p>Химическая связь. Зависимость потенциальной энергии от меядерного расстояния в двухатомной молекуле. Виды химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, кратность связи, валентный угол. Водородная связь.</p> <p>Химическая связь – совокупность взаимодействий атомов, приводящая к образованию устойчивых систем (молекул, комплексов, кристаллов). Она возникает, если в результате перекрывания e облаков атомов происходит уменьшение полной энергии системы. Мера прочности служит энергия связи, которая определяется работой, нужной для разрушения данной связи.</p> <p>Виды хим. связи: ковалентная (полярная, неполярная, обменная и донорно-акцепторная), ионная, водородная и металлическая.</p> <p>Длина связи – расстояние между центрами атомов в молекуле. Энергия и длина связей зависят от характера распределения Эл. плотности между атомами. На распределение e плотности влияет пространственная направленность хим. связи. Если 2-х атомные молекулы всегда линейны, то формы многоатомных молекул м.б. различны.</p> <p>Угол между воображаемыми линиями, которые можно провести через центры связанных атомов называется валентным. Распределение e плотности так же зависит от размеров ат. и их э. В гомоатомных Эл. плотность распределена равномерно. В гетероатомных смещена в том направлении, которое способствует уменьшению энергии системы.</p> <p>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: Епр=Еор+Еинд+Едисп. Ориентационное вл. проявляется между полярными молекулами, которые при приближении поворачиваются (ориентируются) друг к другу разноименными полюсами так, чтобы пот E снст. 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 несоединения центров тяжести зарядов e облака и ядер образуются мгновенный диполь, который индуцирует мгновенные диполи в др. частицах.</p> <p>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 E межмол. взаим. опис.: $U = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$, где l-раст-е между мол., a</p> <p>и b – пост., завис от прир вещ-в. U0 – E взаим. молек. на равновесном расстоянии... <=1...5кДж/моль, т.е. по сравнению с ковалентной связью межмолек. взаим. оч. слабое. Промежуточный характер между валентным и межмолекулярным имеет водородная связь. Она хар-на для жидкостей, в состав молекул которых (вода, спирты, кислоты) входит положительно поляризованный атом водорода. Малые ..</p>	<p>Ковалентная связь. Механизм ее образования(обмен и донорно-акцепторный) Метод валентных связей. Гибридизация атомных орбиталей. Полярность связи. Электррический момент связи и молекулы. Геометрическая форма молекул.</p> <p>Ковалентная связь – связь, осуществляемая за счет образования e пар, принадлежащих обоим атомам. Различают полярную и неполярную. В случае полярной: в чистом виде может возникнуть только между одинаковыми атомами за счет объединения e с различными спинами и e пары. Ковалентная полярная связь возникает между атомами разных элементов, обладающих различной e-отрицательностью. При этом МО искажаются, т.к. e смещаются к более e-отр. Э (и при сохраняющейся e нейтральности молекулы, в ней появляются центры положительных и отрицательных зарядов, молекула становится диполем). Способ образования ковалентной связи, когда каждый атом отдает по 1 e для образования общей e пары называется обменным.</p> <p>Донорно-акцепторный тип ковалентной связи – Один атом предоставляет пару e, другой – свободную орбиталь (нередко превышающую число несвязанных e в его атомах...). Донорно-акцепторный механизм образования связи отличается от обменного только происхождением общей e 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 e. Механизм образования связи между такими атомами называют двумерным.</p> <p>МВС базируется на: каждая пара ат. в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих e 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 e плотности между ат. и уменьшению общей E 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 орбитально др. атома.</p> <p>Геометрическая форма молекулы зависит от направленности хим. связи. Атомы, у которых валентные e расположены на АО, способны образовывать одинаково прочные связи в любых направлениях. Общее e 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.</p> <p>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.</p> <p>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)</p> <p>sp-прямая линия, sp², dp², sd² – треугольник, pd²-тригональная пирамида, sp³-тетрадр, dsp²-квадрат, sp³dz² – тригональная бипирамида, sp³dx²-y² – квадратная пирамида, sp³d²-октадр.</p> <p>Образование комплексных соединений: донорно-акцепторный механизм взаимодействия комплексобразователя и лигандов. Комплексобразователь выступает в роли акцептора, а лиганд – в роли донора e. Геом. форма комплексных частиц определяется типом гибридизации АО комплексобразователя. Прием *ГВО* основан на принципе максимального перекрывания 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 выст. в пр-ве так, чтобы E их отталкив. была миним., а перекр. с орб. сосед. ат. наиб. полно. Учитывается, что ГО вследствие их асимметрии в образовании π-связей участвовать не могут.</p> <p>Теория отталкивания e пар валентных орбиталей: конфигурация связей многовал. ат. обуславливается числом связывающихся e пар в валентной оболочке центрального атома, ориентацией облаков e пар вал. орб. опред. макс. взаимн. отталкиванием заполняющих их e. Теория ОЭПВО построена на след. допущ.: 1) неразличности e, 2) действия кулоновских Сид, 3) действия сил отталкивания Паули.</p>

Химическое равновесие в гомогенных закрытых системах.
Константы равновесия, связь между ними и способы расчета.
Уравнения термодинамики: уравнения изотермы, изобары, изомеры 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, содей в-ва, способные к хим. взаимодействию. Различают истинное (достигается только в закрытых системах, хар-ся термод. устойчивостью, подвижностью, обое реакции, прямой и обр-я, в зависимости от условий могут протекать самопроизвольно, динамический характер – не пр-е протекание с одинак. скор как прямой, так и обр. р-ции) и замороженное ХР (ишь 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 состав. 1 фазу.

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

$P_{равн} = [i]RT, P_{общ} = X_{равн} P_{общ}$ Активностью (фугитивностью) называют величину, при подстановке кот. вместо конц.(парц. давл.) в выр-е, вывод-е для ид. сист., можно примен. их к идеальным системам. Равновесный выход продукта: например, для в-ва D (1-го из прод.)

$$\beta_D = \frac{[D]}{C_{стандD}} \quad \alpha_A = 1 - \frac{[A]}{C_{0A}}$$

Константа равновесия – позволяет судить о полноте протекания реакции при тех или иных условиях. Краев. 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 Гильберга-Вааге для хим. равновесия.

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

$$K_{равн} = \frac{[D]^{\nu_D} [F]^{\nu_F}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} = K_C \quad K_{равн} = \frac{X_{равнD}^{\nu_D} X_{равнF}^{\nu_F}}{X_{равнA}^{\nu_A} X_{равнB}^{\nu_B}} = K_X$$

$$K_{равн} = \frac{P_{равнD}^{\nu_D} P_{равнF}^{\nu_F}}{P_{равнA}^{\nu_A} P_{равнB}^{\nu_B}} = K_P$$

Взаимосвязь между эмпирическими константами:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta \nu}, K_P = K_X P_{общ}^{\Delta \nu}, K_C = K_X \left(\frac{P_{общ}}{RT} \right)^{\Delta \nu} = K_X V_M^{-\Delta \nu}$$

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

Если Краев. >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 изомеры** Х р-ции.

уравнение изотермы в общем виде:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K_p^0 + RT \ln \frac{\tilde{P}_{равнD}^{\nu_D} \tilde{P}_{равнF}^{\nu_F}}{\tilde{P}_{равнA}^{\nu_A} \tilde{P}_{равнB}^{\nu_B}}$$

разновидностей, для р-ций, протек. в ид. р-рах, в него вход. константа равновесия КОС (или K_X) и относительные неравновесные молярные концентрации $C(-)_{i,j}$ (или неравн. молярн. доли X_i) компонентов. Стандартное уравнение изотермы хим. р-ции или уравнение стандартного состояния.

Уравнение изобары хим. р. определяет зависимость константы равновесия $K(T)$ от Т и в диффер. форме выводится на основании стандартного уравнения изотермы и дифф-го уравнения Гиббса-Гельмгольца для станд. условий

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G_r^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H_r^0}{T^2}$$

$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = -\frac{\Delta_r H_r^0}{RT^2}$, 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 энтальпийно постоянной).

Если газофазная р-ция осущ-я в закр. сист при пост. объеме, то: а) вывод для **изобары** (только тут энергия Гельмгольца и внутр. Е и Кс); б) уравнение изотермы в интегральной форме (проинтегрировать).

$$\frac{d \ln K_C^0}{dT} = -\frac{\Delta_r U_r^0}{RT^2}$$

Факторы, влияющие на хим. равновесие:

1. Введение катализатора и изменение концентрации компонентов. Катализатор не влияет на Краев., 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 прит. 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 (С1, Т, р1, робц), определяющих положение равновесия, то в сист. произр. 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 **замороженное** (кажущееся) химическое равновесие.

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

В общем виде **правило фаз Гиббса** формулируется следующим образом: число термодинамических степеней свободы, или вариантность равновесной термодинамической системы, С, определяется как разность числа независимых компонентов системы К и числа сосуществующих фаз Ф плюс число внешних факторов и, влияющих на равновесие. Его математическое **выражение записывается в виде простого соотношения:**

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

Числом термодинамических степеней свободы, или вариантностью системы С, 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 и-и/или безвариантные (С = 0); на одно- или моновариантные (С = 1); на двух- или дивариантные (С = 2) и т.д. У инвариантных систем изменение любого их параметров 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 изменить 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 такой же, как и для гомогенных, только указывают параметры веществ, находящихся в жидком или газовом сост.

$$K_{равн} = \frac{[D]^{\nu_D} [F]^{\nu_F}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} = K_C \quad K_{равн} = \frac{X_{равнD}^{\nu_D} X_{равнF}^{\nu_F}}{X_{равнA}^{\nu_A} X_{равнB}^{\nu_B}} = K_X$$

$$K_{равн} = \frac{P_{равнD}^{\nu_D} P_{равнF}^{\nu_F}}{P_{равнA}^{\nu_A} P_{равнB}^{\nu_B}} = K_P$$

Константа равновесия – позволяет судить о полноте протекания реакции при тех или иных условиях. Краев. 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 Гильберга-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.

$$\xi_i = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}, \quad n_i^0 - \text{число молей, в мом.}$$

времени t, n_i^0 – в начале, ν_i – 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:

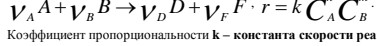
$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi_i}{dt}$$

Скорость реакции по i-ому компоненту:

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}, \quad r = \frac{r_i}{\nu_i}$$

системы с постоянным объемом: $r_i = \pm \frac{dC_i}{dt}$. Используют +, если

скорость определяется по образующемуся 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 – Гильберга и Вааге): скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре ~ произведению концентраций реаг-х в-в, возведенных в некоторые степени.



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:

$$k_r = \chi \frac{k_b T}{h} K^{\chi}, \quad \chi - \text{трансмиссионный коэффициент (учитывает вероятность перехода АК в продукты р-ции)}$$

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

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

$$\gamma = \frac{r_{T+10} - k_{T+10}}{r_T - k_T}$$

установлено для реакций, протекающих в растворах при сравнительно низких Т (0...120С). При повышении Т γ уменьшается и стремится к 1. Если известны Т1 и скорость при ней:

$$r_{T_2} = r_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \text{Уравнение Аррениуса: } k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad E_a - \text{аррениусовская или опытная Е}$$

активации, k_0 – предэксп. множ-ль, мало зависящий от Т. Можно представить в логарифмической форме (для построения графика зав. lnk от 1/T). Ее можно вычислить по значениям константы скорости, измеренным при неск. разн. т-рах. Ее можно так же оценить, если известны константы скорости при 2х Т, Т1 и Т2. Берем два логарифмических Ур-ня (k_1, k_2, T_1, T_2),

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

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

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

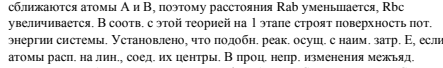
$$Z_{AB} = \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \sigma_{AB}^2 n_A n_B, \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

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:

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

Е0 – истинная Еа. Там всякие преобразования, В итоге связь Еа и Е0: $E_a = E_0 + 1/2RT$. Различие между этими Е мало...

Теория активированного комплекса. В ТАК для любой элем. р-ции предполагается, что начальная конфигурация атомов переходит в конечную в результате непрерывного изменения междядерных расстояний. Например, в ходе элем. р-ции: А+В<=>АВ+С сближаются атомы А и В, поэтому расстояние Rab уменьшается, Rbc увеличивается. В соотв. с этой теорией на 1 этапе строят поверхность пот. энергии системы. Установлено, что подобн. реак. осущ. с нанм. затр. Е, если атомы расп. на лин., соед. их центры. В проц. непр. изменения междяд. раст. всегда образуется промежуц. конфиг. А...В...С и 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:



Исходные-ва активированныйк. продукты-ции
 постулат теории АК: исходные в-ва всегда находятся в равновесии с АК.

Константа скорости р-ции: $k_r = \chi \frac{k_b T}{h} K^{\chi}, \quad \chi - \text{трансмиссионный коэффициент (учитывает вероятность перехода АК в продукты р-ции)}$

Константа равновесия: $K^{0z} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{0z}}{RT}\right)$

Уравнение Эйнрига: $k_r = \chi \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^{0z}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{0z}}{RT}\right)$

(энтропия и энтальпия активации). Это Ур-не справедливо для мономолек. р-ций в газовой фазе и растворах.

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 замещает 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 ($\Delta H > 0$), так и с выделением ($\Delta H < 0$) теплоты, поскольку сопровождается эндотермическими процессами разрушения исходных связей растворителя и растворенного вещества и экзотермическим процессом образования новых связей (сольватацией). Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные теплоты растворения.

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

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

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_2 к массе растворителя m_1 : $k_s = m_2/m_1$.

Растворимость веществ определяется физическим и химическим средством 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 (молярная) 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. *Молярная концентрация*, или *молярность*, C_m — число молей i растворенного вещества, приходящихся на 1 л растворителя, моль/л:

$$C_m = \frac{n}{V} = \frac{m}{Mn_s}$$

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

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

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

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*, $C_{\text{нэк}}$ — число молей химического эквивалента $n_{\text{эк}}$ растворенного вещества в 1 л раствора, моль экв/л, или сокращенно N :

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

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 - P 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;

$$\frac{\Delta p}{P_0} = X_2,$$

и закон Рауля сформулировать следующим образом: относительное понижение давления пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

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

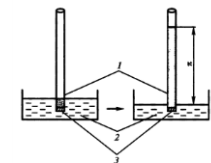


Рис. 13.5. Схема осмоса: 1 — раствор; 2 — растворитель; 3 — полупроницаемая мембрана

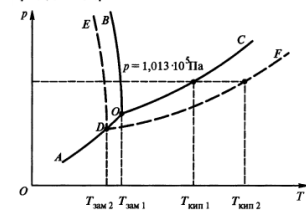


Рис. 13.4. Фазовая диаграмма чистого растворителя (сплошная линия) и раствора (пунктирная линия).

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.

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 части 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

$$\frac{\Delta p}{P_0} = iX_2.$$

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-

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

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

$$r_d = \frac{\varepsilon_0 kT}{\sqrt{2e^2 \cdot 1000 N_A I}}$$

где r_d называется также *дебавским радиусом экранирования*; ε_0 — диэлектрическая проницаемость растворителя; e_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 — молярная 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 $C_{m,i}$ — молярная концентрация i -го иона; Z_i — зарядовое число i -го иона

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

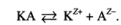
$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_0},$$

было введено С. Аррениусом (1887) — создателем первой количественной теории растворов электролитов.

$$K_{d(C)} = \frac{[K^{Z_+}]^m [A^{Z_-}]^n}{[K_m A_n]}$$

где $[K^{Z_+}]$, $[A^{Z_-}]$ — 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 $Z_+ = Z_- = Z$) 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), получаем

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

или

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

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

$$K_{d(C)} \approx \alpha^{m+n} C. \quad (14.3)$$

Электрическая проводимость растворов электролитов: удельная и молярная. Зависимость электропроводности от концентрации. Закон Коляураша. Коэффициент электропроводности и степень диссоциации.

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

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

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 электропроводностью

С уменьшением концентрации молярная электрическая проводимость как сильных, так и слабых электролитов возрастает и стремится к предельному значению λ^∞ . Эта величина отвечает электрической проводимости гелия $\lambda^\infty = ZF(u_+^\infty + u_-^\infty) = ZFu_+^\infty + ZFu_-^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$. (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. Коляурашем (1879), называют *законом независимого движения ионов*, или *законом Коляураша*. 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

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} = \alpha f_\lambda,$$

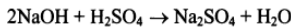
где $f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$ — *коэффициент электрической проводимости*

Для силь-

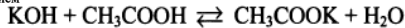
ных электролитов, диссоциирующих полностью, $\alpha = 1$

Равновесие в водных растворах слабых электролитов. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатели.

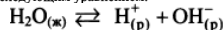
в реакциях нейтрализации равновесие смещено в сторону образования слабого электролита — воды, и, если остальные участники являются сильными электролитами, реакции нейтрализации протекают до конца:



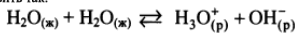
если кислота или основание являются слабыми электролитами, равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита (H_2O), но реакция до конца не протекает, и в растворе образуется избыток ионов OH^- или H^+ . Так, при нейтрализации слабой уксусной кислоты сильным основанием



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



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



Константу диссоциации воды можно записать в виде

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

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

При необходимости более точных расчетов следует вычислять не pH , а $\text{p}a_{\text{H}^+}$:

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

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 резко изменяется и наблюдается скачок потенциала $\Delta\phi$.

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

Наиболее важный *электродный потенциал* ϕ_{H^+} существует на границе металл — раствор электролита. При погружении металлической пластинки, с поверхности которой удалена оксидная пленка, в раствор электролита между металлом и раствором возникает ДЭС и скачок потенциала, называемый электродным потенциалом. Основная причина его существования — движение ионов между поверхностью металла и раствором.

Электродным потенциалом $\phi_{M^{z+}}$ 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-

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

уравнение Нернста

Из уравнения (16.15) следует, что при относительной активности катионов металла в растворе, равной единице, $\phi_{M^{z+}} = \phi_{M^{z+}}^0$ — *стандартный электродный потенциал*. В теории величина $\phi_{M^{z+}}^0$ есть скачок потенциала на

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

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).

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

$$K_C = \frac{[\text{K}^{z_1+}]^m [\text{A}^{z_2-}]^n}{[\text{K}_m\text{A}_n(\text{т})]}$$

Концентрация твердой фазы $[\text{K}_m\text{A}_n(\text{т})] = \text{const}$, тогда $K_C [\text{K}_m\text{A}_n(\text{т})] = [\text{K}^{z_1+}]^m [\text{A}^{z_2-}]^n = \text{PR} = \text{const}$

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.

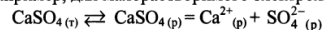
Чем меньше значение ПР, тем хуже растворится соединение. При внесении в раствор избытка ионов K^{z_1+} или A^{z_2-} выпадет дополнительное количество малорастворимого электролита. Равновесные молярные концентрации ионов насыщенного раствора связаны с растворимостью соотношениями

$$[\text{K}^{z_1+}] = mS \quad \text{и} \quad [\text{A}^{z_2-}] = nS,$$

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

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

Например, для малорастворимого электролита

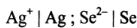


произведение растворимости связано с растворимостью соотношением

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

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

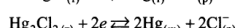
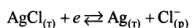
Электрод первого рода представляет собой пластинку, изготовленную из простого вещества (металла или полупроводника) и погруженную в раствор, содержащий его ионы. В качестве примеров приведем серебряный и селеновый электроды



Для их электродных процессов характерно участие только одного вида ионов:

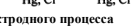


Электроды второго рода представляют собой металл, покрытый слоем его малорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида) и погруженный в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами труднорастворимого соединения. Условная запись электрода второго рода $\text{A}^{z-} | \text{MA}, \text{M}$.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

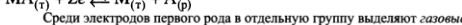


$$\phi_{\text{AgCl}} = \phi_{\text{AgCl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$\phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$



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.

$$\phi_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1,229 - 0,059 \text{pH}$$

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

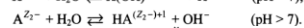
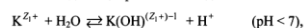
Направление протекания реакции с участием электролитов (образование осадка, газа, слабого электролита). Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза.

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:

$$\Delta_3 G_1 = -RT_1 \ln \text{PR}_1 = \Delta_3 H^0 - T_1 \Delta_3 S^0,$$

$$\Delta_3 G_2 = -RT_2 \ln \text{PR}_2 = \Delta_3 H^0 - T_2 \Delta_3 S^0,$$

Условие образования осадка служит превышением произведения концентраций ионов над произведением растворимости: $C_{\text{K}^{z_1+}} \cdot C_{\text{A}^{z_2-}} > \text{PR}$. Под протекает *гидролиз соли* — обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, приводящее к увеличению кислотности или щелочности раствора и образованию слабодиссоциированных соединений:

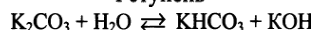


Различают четыре случая взаимодействия соли и воды.
1. Если поляризующее воздействие катиона, и аниона на молекулы воды невелико, то равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли почти не смещается ($\text{pH} = 7$), т.е. гидролиз практически не происходит. Это относится к солям, образованным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

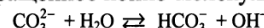
2. Если поляризующая активность аниона превосходит поляризующее действие катиона, имеет место *гидролиз по аниону*. Соли в этом случае образуются сильным основанием и слабой кислотой: KCN , Na_2PO_4 , CH_3COOK и др.

Например, гидролиз соли K_2CO_3 :

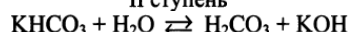
I ступень



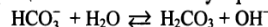
или сокращенное ионно-молекулярное уравнение



II ступень



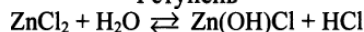
или сокращенное ионно-молекулярное уравнение



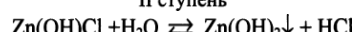
Ясно, что гидролиз по аниону приводит к появлению избытка ионов OH^- , т.е. раствор становится щелочным ($\text{pH} > 7$).

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 :

I ступень

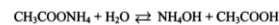


II ступень

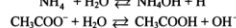
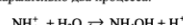


Избыток ионов H^+ в этом случае обуславливает кислотную среду раствора ($\text{pH} < 7$).

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 , равна доле гидролизовавшихся молекул и может быть выражена отношением концентрации гидролизованной соли C к концентрации растворенной соли C_0 :

$$\alpha = \frac{C}{C_0}$$

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_h соответствует величине константы равновесия процесса гидролиза и в отличие от степени гидролиза α , не зависит от концентрации раствора, поэтому является более удобной характеристикой процесса.

Если гидролиз протекает либо по катиону, либо по аниону:

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

а при малых значениях α :

$$K_f \approx \alpha^2 C.$$

Если и по катиону и по аниону, то

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

Гальванические элементы и их классификация. Процессы, протекающие при работе ГЭ. Расчет ЭДС и работы ГЭ. Окислительно-восстановительные и концентрационные ГЭ. Определение pH раствора.

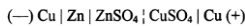
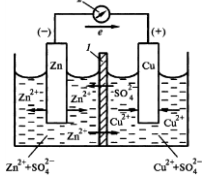
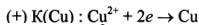
Химические гальванические элементы состоят из двух электродов, различающихся потенциалопределяющими процессами.

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 катионов



На катоде восстанавливаются ионы меди, осаждающиеся на пластинке:



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

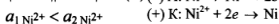
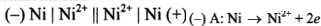
Электродвижущая сила гальванического элемента равна алгебраической сумме всех скачков потенциалов на границах раздела фаз при наступлении равновесия на каждой из границ

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

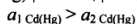
$$E = \varphi_k - \varphi_a = \frac{\varphi_{Cu^{2+}}}{Cu} - \frac{\varphi_{Zn^{2+}}}{Zn}$$

Концентрационные гальванические элементы состоят из двух одинаковых электродов, у которых различаются активности одного или нескольких участников электрохимического 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



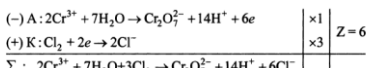
б) элементы с одним раствором электролита, у которых различаются активности металла в составе сплавов катода и анода или давления газа в газовых полуэлементах, например амальгамный концентрационный элемент



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

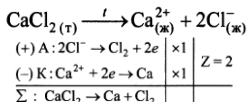


Для указания концентрации ионов водорода в растворе используют водородный показатель

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

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 тот электрод, на котором протекает электролиз расплава 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 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 $\varphi_{O_2, H^+}^0 < 1,229 - 0,059pH$, то анод, изготовленный из этого металла, растворяется.

II. Восстановители, у которых стандартный потенциал превышает $\varphi_{O_2, H^+}^0 = 1,229$ 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 ($U_{\text{р}}$) — 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.

$$U_{\text{р}} = U_0 + (|\eta_a| + |\eta_k|) + \Sigma U$$

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

$$m_i \sim q; m_i = M_{\text{экв}i} \cdot q = M_{\text{экв}i} \cdot It, \quad (16.1)$$

где $M_{\text{экв}i}$ — 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 $M_{\text{экв}i}$ 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:

$$\text{при } q = \text{const} \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{экв}1}}{M_{\text{экв}2}} \quad (16.2)$$

Второй закон Фарадея применим к веществам, реагирующим:

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

в) 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:

$$\frac{M_{\text{экв}1}}{M_{\text{экв}2}} = \frac{M_{\text{экв}1}}{M_{\text{экв}2}} \cdot M_{\text{экв}i} = M_{\text{экв}i} F$$

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 :

$$\delta = \frac{M_A}{ZF\rho S} It\eta$$

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. Алюминиевые

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.

Скорость 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 :

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

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

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

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 электрохимического потенциала изменяется. Явление изменения равновесного электрохимического потенциала при прохождении тока через ЭХС, а также значение изменения потенциала $\eta = \Delta\varphi$, называют поляризацией электрода. Катодную η_k и анодную η_a поляризации рассчитывают, используя выражения

$$\eta_k = \varphi_k - \varphi_{\text{э}}; \quad \eta_a = \varphi_a - \varphi_{\text{э}}$$

Где φ_k , φ_a , $\varphi_{\text{э}}$ — равновесные и неравновесные потенциалы катода и анода

Поляризация в гальваническом элементе $\eta_{\text{г}}$ и в электролизере η , равна сумме катодной и анодной поляризации:

$$\eta_{\text{г}} = |\eta_k| + |\eta_a|, \quad \eta = |\eta_k| + |\eta_a|$$

$$I = \frac{E - U - \eta_{\text{г}}}{R_1 + R_2}$$

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 $\Delta\varphi_k$, $\Delta\varphi_a$.

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 электрохимической реакции, называется электрохимической поляризацией (перенапряжением).

Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется поляризацией:

где $\Delta\varphi$ — поляризация, $\Delta\varphi_{\text{р}}$ — потенциал электрода при прохождении тока, $\Delta\varphi_{\text{г}}$ — 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).

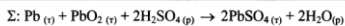
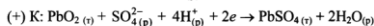
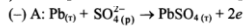
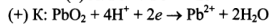
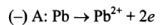
Практическое применение электрохимических процессов. Химические источники тока. Аккумуляторы. Свинцовый аккумулятор. Топливные элементы. Водородно-кислородный топливный элемент.

В металлургии электролизом получают металлы (электрометаллургия). Электролиз водных растворов солей называют гидроэлектрометаллургией, а расплавов солей или оксидов при высокой температуре — пироэлектрометаллургией. Из соединений ионного типа электролизом можно выделить металлы любой активности. Электролизом водных растворов получают золото, серебро, медь, никель, кобальт, цинк, хром, кадмий, марганец и другие металлы. Металлы, имеющие $\varphi_{M^2+}^0 < 0$ В, выделяются на катоде, так как

вследствие поляризации электродов $\varphi_{M^2+}^0 > \varphi_{H^+}^0$: (-) К: $M^{2+} + 2e \rightarrow M$. 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 $\Delta_r G_p^0 < 0$.

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



ЭДС аккумулятора рассчитывают по уравнению

$$E = \varphi_{PbO_2, SO_4^{2-}, H^+}^0 - \varphi_{Pb, SO_4^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{SO_4^{2-}}^2 \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2} = 1,685 - (-0,356) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}^2 \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2}$$

Топливные элементы. Это устройства непрерывного действия, в которых энергия сгорания топлива непосредственно превращается в электрическую. 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.

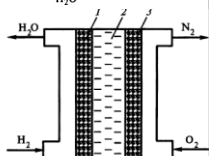


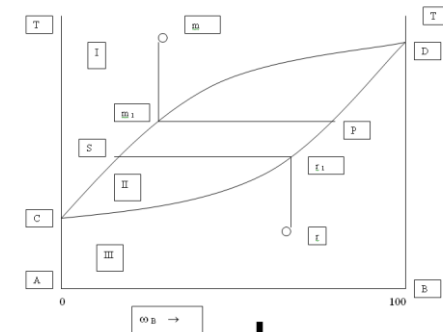
Рис. 17.4. Схема водородно-кислородного топливного элемента: 1 — анод; 2 — электролит; 3 — катод

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

Значение имеют исследования зависимости температуры начала и конца кристаллизации твердых веществ от состава системы. Графики, выражающие эту зависимость, называются **фазовыми диаграммами** или **диаграммами плавления**.

Системы, компоненты которых неограниченно растворимы в жидком и твердом состоянии

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 — однородная система — жидкий раствор (раствор). II — гетерогенная система, состоящая из жидкого раствора и твердого раствора; III — однородная система — твердый раствор. Линия CSm, D соответствует температурам начала кристаллизации, а кривая Cr, PD — температурам плавления твердых растворов. При охлаждении жидкого расплава, отвечающего точке m, до температуры m₁, начнется кристаллизация твердого раствора. Для того, чтобы найти состав его первой порции, необходимо из точки m₁ провести горизонталь до линии плавления. Точки пересечения P отвечают составу твердого раствора Наоборот, если состояние системы определяется точкой r, она представляет собой твердый раствор. При нагревании его до температуры, соответствующей точке r₁, начнется плавление. Чтобы найти состав начинающей образовываться жидкой фазы, проведем горизонталь до линии CSm, D - 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.



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) *слоистую (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 относится 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: $(\Delta_r G)_{рТ} < 0$. Чем

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

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

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

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

$$r_{глуб} = r_{масс} \frac{365}{\rho_M}$$

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

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

Поверхностное легирование 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 постоянными или мало обновляемым объемом коррозионной среды (в котлах, цистернах, химических аппаратах). **Ингибиторы** 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 механизму 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.). Алсор-

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 отрицательному.

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 **катодные** — *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 ($\varphi_{Zn}^0 = -0,763$ В) или в некоторых сре-

Защитные покрытия, способы: металлизация, плакирование, термодиффузионный метод, газифазный метод. Силкатные эмали, конверсионные покрытия, лакокрасочные покрытия.

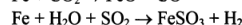
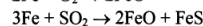
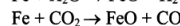
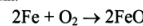
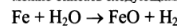
Химическая коррозия. Высокотемпературная газовая коррозия. Законы роста окисных пленок. Фактор Пиллинга-Бедворда.

Коррозия в среде жидких неэлектролитов.

Химическая коррозия характерна для сред, преимущественно не проводящих электрический ток. В зависимости от вида этих сред различают: жидкостную коррозию в жидкостях-неэлектролитах; химическую газовую коррозию (в дальнейшем газую). 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 электронгревателей 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 °С 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 возрастательный ряд: Ni → Co → Fe. На примере железа процессы окисления можно описать следующими уравнениями:



Важное условие при образовании оксидной пленки: ориентационное соответствие металлу, т.е. максимальное сходство кристаллического 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 :

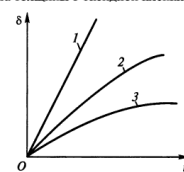


Рис. 18.2. Рост толщины δ оксидной пленки во времени t , описываемый законами:

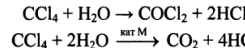
$$r = \frac{d\delta}{dt} \quad \begin{cases} 1 - \text{линейным } (\delta = kt + A); \\ 2 - \text{параболическим } (\delta = \sqrt{2kt^2 + 2B}); \\ 3 - \text{логарифмическим } (\delta = k' \ln t + C) \end{cases}$$

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 высокую твердость, износостойкость, адгезию (прилипаемость к металлу) и близкий к металлу коэффициент термического расширения. Главным требованием является **коэффициент сплошности** Пиллинга—Бедворда, согласно которому объем образовавшегося оксида должен быть больше израсходованного на окисление объема металла — $V_{M_2O} > V_M$. Отношение этих объемов называют **фактором сплошности** Пиллинга—Бедворда α , который рассчитывают, используя молярную массу атомов M_M и плотность ρ_M металла, а также молярную массу M_{M_2O} и плотность ρ_{M_2O} его оксида:

$$\alpha = \frac{V_{M_2O}}{V_M} = \frac{M_{M_2O} \rho_M}{M_M \rho_{M_2O}} \quad (18.2)$$

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



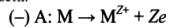
Электрохимическая коррозия. Механизм электрохимической коррозии. Анодный процесс. Закономерности протекания катодных процессов в различных средах. Факторы, приводящие к электрохимической коррозии. Скорость электрохимической коррозии. Факторы, влияющие на скорость коррозии. Симуляторы и ингибиторы коррозии. 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 сути 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 электролитной среде и коррозию в газовой среде.

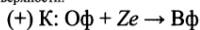
Механизм электрохимической коррозии сводится к возникновению и функционированию коррозионных гальванических макро- и микроэлементов, поэтому ее процессы аналогичны процессам, протекающим в химических источниках тока: гальванических и топливных элементах, аккумуляторах. Основное отличие коррозионных процессов — 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:

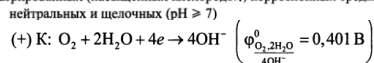


б) **катодной**, сопровождающейся восстановлением окислителя (окисленной формы компонента Оф) коррозионной среды (электролита) на катодных участках поверхности:

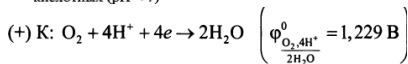


Окислители электрохимической коррозии называют **деполяризаторами**. К наиболее часто встречающимся деполяризаторам относятся молекула кислорода O_2 , воды H_2O и ионы водорода H^+ . Основными катодными реакциями с их участием при электрохимической коррозии являются:

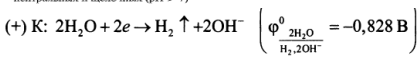
1) в азотированных (насыщенных кислородом) коррозионных средах: нейтральных и щелочных (рН ≥ 7)



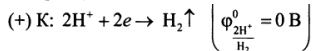
кислотных (рН < 7)



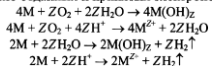
2) в деазотированных (несодержащих растворенный кислород) коррозионных средах: нейтральных и щелочных (рН ≥ 7)



кислотных (рН < 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 уравняв число отданных и принятых электронов:



Причина коррозии - 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 ускорить 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 (мало растворимых солей, гидроксидов и др.), может измениться и полярность (катодные или анодные) металлические защитные покрытия.

По влиянию кислотности раствора (рН 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 рН 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 концентрация 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. Особо 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, шестернях, химических аппаратах). **Ингибиторы** 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

процессу, 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 мало растворимых **вторичных продуктов коррозии**, например, гидроксидов, фосфатов металлов:

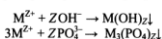


Диаграмма плавкости бинарной металлической системы с образованием химического соединения. Анализ диаграммы по правилу фаз Гиббса-Коновалова. Понятие об интерметаллидах. Правило фаз Гиббса-Коновалова.

Сущность метода состоит в следующем. Берут вещество или смесь веществ и нагревают выше температуры плавления — получается однородная система. В жидкость погружают высокотемпературный термометр (или термометр), 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

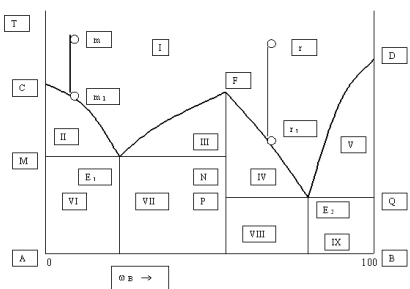


Рис. 3. Диаграмма плавкости систем, компоненты которой образуют химическое соединение

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 - однородная 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 A;
- VII - твердая эвтектическая смесь AmBn с A и избыток кристаллов AmBn;
- VIII - твердая эвтектическая смесь, содержащая кристаллы химического соединения и компонента B и избыток кристаллов химического соединения; IX - та же смесь и избыток кристаллов компонента B. При охлаждении жидкого раствора, состав которого определяется точкой m, при температуре, определяемой точкой m 1, начнется кристаллизация вещества A. 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 A приходится n моль B, 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 C, D, E 1, E 2, F.

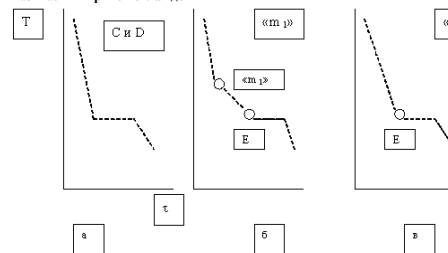
При благоприятных условиях в металлических системах образуются фазы с определенным стехиометрическим соотношением компонентов. Они получили название **интерметаллических соединений**

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 A в 1,26 раза больше радиуса атома B, то объем атома A будет в 2 раза больше, чем в B. В этом случае в кристаллической решетке металла атом B займет одно место, а атом A - два. Соотношение атомов будет AB₂. Фазы, образующиеся по такому принципу, называются **фазами Лавеса**. Типичным примером такой фазы может служить соединение MgCu

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.

Твердые 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 однородная система. В жидкость погружают высокотемпературный термометр (или термометр), нагревание прекращают и через определенные промежутки времени фиксируют температуру. Строят график изменения температуры со временем, называемый **кривой охлаждения**.



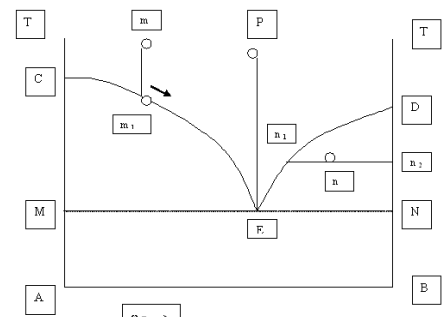
Смеси, образующие простую эвтектику

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 B, 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 однородной жидкой системе. Точки C и D - это температуры кристаллизации (или плавления) чистых компонентов A и B. Если к чистому компоненту A добавлять некоторое количество компонента B, то температура начала кристаллизации понизится. Мы знаем, что растворы начинают замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель (следствие из закона Рауля). Линия CE называется линией **ликвидуса** (или линией жидкости). Точно так же, если взять чистый компонент B и прибавлять к нему компонент A, 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 n₁ покажет состав жидкой фазы. В точке n₂ горизонталь пересекается с осью ординат, отвечающей phi_B = 100%. Следовательно, твердая фаза представляет чистый компонент B. Относительные количества твердой и жидкой фаз можно найти по правилу рычага:



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^2 – 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 ($T_m = 2300^\circ C$), диамагнитны, обладают полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1,55 eV$). При комнатной температуре бор химически инертен и взаимодействует непосредственно только с фтором: $2B + 3F_2 = 2BF_3$. При нагревании бор окисляется хлором, кислородом и некоторыми другими неметаллами: $4B + 3O_2 = 2B_2O_3$ ($700^\circ C$), $\Delta_r H = -1264 kJ/mol$; $2B + 3Cl_2 = 2BCl_3$. Оксид бора B_2O_3 – кристаллическое вещество, $O = B - O - B = O$, угол BOB = 95° . При взаимодействии с водой переходит медленно в борную кислоту: $B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$. **Отношение к галогенам.** $2B + 3I_2 = 2BI_3$.

У бора есть вакантная 2р-орбиталь, поэтому бор может образовывать комплексные соединения: $BF_3 + HF = H[BHF_4]$. **Отношение к воде.** $2B + 6H_2O$ (пар) $= 2H_3BO_3 + 3H_2$ (температура красного каления). **Отношение к кислотам и щелочам.** $2B$ (аморфный) $+ 2NaOH + 2H_2O = 2NaBO_2 + 3H_2$

Концентрированные кислоты H_2SO_4 и HNO_3 окисляют В до H_3BO_3 :

$$B + 3HNO_3(конц) = H_3BO_3 + 3NO_2, \quad 2B + 3H_2SO_4(конц) = 2H_3BO_3 + 3SO_2$$

Отношение к водороду. С водородом бор не реагирует

Получение бора Аморфный бор образуется по реакциям: $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$.

$$K[B_2F_4] + 3Na = 3KF + 3NaF + 2B$$

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 . $2Al + 1,5O_2 = Al_2O_3$, $\Delta_r H^\circ = -1669,4 kJ/mol$

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: $AlCl_3$, $AlBr_3$, Al_2S_3 , AlN , Al_4C_3

Лишенный оксидной пленки алюминий реагирует с водой

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

Алюминий растворяется в щелочах с образованием комплексных гидроксоалюминатов:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

Алюминий легко растворяется в разбавленных растворах неокислительных кислот:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2 \quad (Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O)$$

Малый радиус и большой положительный заряд катиона Al^{3+} служат причиной того, что он является активным комплексообразователем (к. ч. = 6): $[Al(H_2O)_6]^{3+}$; $[AlF_6]^{3-}$;

Получение алюминия

Промышленный метод получения алюминия – электролиз расплава $Na_3[AlF_6]$

Анод (уголь) (+): $Al_2O_3 - 6e = 2Al^{3+} + 1,5O_2$

Катод (уголь) (-): $2Al^{3+} + 6e = 2Al_{(ж)}$

Применение Алюминий – основа легких сплавов, его применяют для производства различных емкостей и аппаратов, фольги, проволоки, восстановителем в аллотермии, 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 ns^2np^2 .

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

Свинец представляет типичный металл с плотной кубической упаковкой частиц в структуре (КЧ = 12). Для свинца характерна низкая 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: $Pb + 2KOH + 2H_2O = K_2[Pb(OH)_4] + H_2$

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), $d^{10}(\alpha-Sn) = 5,75 g/cm^3$; $d^{10}(\beta-Sn) = 7,31 g/cm^3$. Обычное белое олово должно превращаться в серое при температурах (-30) – (-50) $^\circ C$. Из-за большой разницы в плотностях во время перехода металл расширяется 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 станинов – гидроксокомплексов $Sn(II)$, которые в присутствии окислителей переходят в соединения $Sn(IV)$:

$$Sn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Sn(OH)_4] + H_2$$

$$Sn + 2KOH + 2H_2O_2 = K_2[Sn(OH)_4] + H_2$$

$$K_2[Sn(OH)_4] + H_2O_2 = K_2[Sn(OH)_6]$$

И на последок =):

$$3Pb + 8HNO_3(разб.) = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Sn + 4HNO_3(конц) = SnO_2 + 4NO_2 + 4H_2O$$

, 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).

d-металлы. Положение d-металлов в периодической таблице. Описание 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 металлобразных 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: $Ti^{2+}(d^2)$, $Fe^{3+}(d^5)$, $Zn^{2+}(d^{10})$ – устойчивы; $Cr^{2+}(d^4)$, $Mn^{3+}(d^5)$ – нестабильны.

Обычные d-элементы: 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, летучие вещества, подверженные гидролизу.

Хим. св-ва (на примере Mn):

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2 \uparrow \quad (\phi^0(Mn^{2+}/Mn) = -1,19 V)$$

$$Mn + 8HNO_3 = 3Mn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 4H_2O$$

$$Mn + 2H_2SO_4(конц) = MnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 \downarrow + H_2 \uparrow \quad (\text{при нагревании})$$

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 р-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.

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

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

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 3р- и 3d-орбиталями по сравнению с 2р- 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 $500 - 600^\circ C$. $Si + O_2 = SiO_2$, $\Delta_r H^\circ(298) = -911 kJ/mol$ ($600^\circ C$)

При высоких температурах кремний проявляет сильные восстановительные свойства:

$$Si_{(ж)} + 2H_2O_{(г)} = SiO_{2(ж)} + 2H_2, \quad \Delta_r H^\circ = -427 kJ/mol, \Delta_r S^\circ = -98 J/mol \cdot K$$

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

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O \text{ (сплав)}$$

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

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, $SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$.

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

$$SiI_4 = Si + 2I_2(1000^\circ C); \quad SiH_4 = Si + 2H_2(700^\circ C);$$

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.

$$Ge + O_2 = GeO_2 \quad (t > 1000^\circ C), \quad Ge + H_2 = \text{не реагирует}$$

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

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_4]$$

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

$$Ge + 4H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O, \quad Ge + 4HNO_3(конц) = H_2GeO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

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