

Химия-1

1. Предмет химии

Химия есть наука о превращениях веществ. Она изучает состав и строение веществ, зависимость свойств вещества от его состава и строения, условия и пути превращения одних веществ в другие. Химия изучает химическую форму движения материи, под которой понимают качественные изменения веществ, т.е. превращение одних веществ в другие. При химических процессах происходит обмен атомами между различными веществами, перераспределение электронов между атомами, разрушение одних соединений и возникновение других. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми химическими и физическими свойствами. Таким образом, химия-это наука о веществах и законах их превращения.

Современная химия- это разветвлённая многих наук: общей, неорганической, органической, физической, аналитической химии ,электрохимии, биохимии и т.д.Общая химия изучает наиболее общие законы и концепции химии, включая периодический закон, теорию химической связи, основные закономерности химических процессов, учение о растворах, окислительно - восстановительные реакции и др. Химия связана с другими естественными науками. Химические реакции играют важную роль в физических, биологических, геологических и других процессах. Связь между различными естественными науками очень тесная. На стыках наук возникают новые науки, например: ядерная химия, биохимия, геохимия, космохимия и т.п.

Значение химии в изучении природы и развитии техники.

Важную роль играет химия в жизни каждого человека, в его практической деятельности. Глубокое понимание законов химии и их примечания позволяют как совершенствовать существующие, так и создавать новые процессы, машины, установки и приборы.

Химические реакции широко используются во многих производственных процессах. Они протекают при работе установок, машин и приборов(окисление, коррозия и др.)Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных материалов, продуктов питания и т.п. непосредственно связано с химическими реакциями. В настоящее время, например электрическую и механическую энергию получают в основном преобразованием химической энергии природного топлива. В процессе этого преобразования происходят сложные химические реакции: горение, взаимодействие воды и её примесей с металлами и т.п. Без понимания этих процессов невозможно обеспечить эффективную работу электростанций и

двигателей внутреннего сгорания.

2. Основные задачи химии

Понимание законов химии и их использование исключительно важно при решении проблемы повышения эффективности производства и качества продукции, так как ухудшение качества и надёжности продукции во многих случаях вызывается нежелательными химическими процессами (коррозия металлов, старение полимеров и т.п.). Изучение механизмов хим. реакций позволяет выбрать рациональные методы охраны окружающей среды, создавать новые безвредные процессы.

Для развития новой техники необходимы материалы с особыми свойствами, которых нет в природе: сверхчистые, сверхтвёрдые, сверхпроводящие, жаростойкие и т.п. Такие материалы поставляет современная химическая промышленность, поэтому можно понять важность изучения химии для любой специальности. В электротехнической промышленности, например, более 80% продукции выпускается применением полимерных материалов

3. Основные количественные законы химии

Основными количественными или стехиометрическими законами являются:

1. Закон сохранения массы и энергии
2. Закон постоянства состава
3. Закон эквивалентов
4. Закон кратных отношений
5. Закон объёмных отношений
6. Закон Авагадро

Для химических процессов закон сохранения масс и энергии выражается так: масс реагирующих веществ и полученных продуктов до и после реакции остается постоянным.

Закон постоянства состава выражает что независимо от способа получения состав химических соединений качественно и количественно постоянно.

Закон эквивалентов выражает что соотношение масс реагентов вступающих в реакцию соответствует соотношению их химических эквивалентов.

Закон кратных отношений отражает что если два элемента образуют несколько соединений то соотношение одного элемента в составе различных

элементов приведенных к постоянному составу другого элемента есть соотношение как малых целых чисел.

Закон объемных отношений показывает что соотношений объемов реагентов и продуктов для газообразных систем есть как отношение малых целых чисел.

Закон Авагадровыражает что при одинаковых условиях одинаковое количество различных газов занимает одинаковый объем.

4. Закон сохранение массы и энергии

Этот закон был сформулирован М.В.Ломоносовым 1760г. Современная формулировка закона гласит так: " В изолированной системе сумма масс и энергий постоянна ". Эта формулировка А.Эйнштейна: $E=mc^2$

где c -скорость света в пустоте, $c=3 \times 10^8$ м/с

Так как химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами, то в результате их протекания происходит изменение массы. Однако, так как энергетические эффекты реакций находятся в пределах 10-1000 кДж на единицу количества вещества, то изменение массы в соответствии с уравнением находится на уровне 10^{-8} - 10^{-10} г. Такое небольшое изменение массы можно не учитывать.

Этот закон можно сформулировать и так: Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

С точки зрения атомно-молекулярного учения: при химических реакциях атомы не исчезают и не могут возникнуть из ничего; общее число атомов остаётся постоянным до и после реакции. На основе этого закона можно составлять уравнения химических реакций.

5. Закон постоянства состава

Всякое чистое вещество независимо от способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

Рассмотрим состав углекислого газа CO_2 . Он состоит из углерода и кислорода (качественный состав). Содержание углерода в CO_2 27,27%, кислорода- 72,73%(количественный состав).

Получить CO_2 можно многими способами: синтезом из углерода и кислорода, из оксида углерода(II) и кислорода, действием кислот на

карбонаты и др. Во всех случаях чистый CO₂ будет иметь приведённый выше состав независимо от способа получения.

Закон постоянства состава впервые сформулировал французский учёный Ж.Пруст в 1808г.

Хотя этот закон сыграл важную роль в развитии химии и до сих пор сохранил своё значение, выяснилось, что не все соединения имеют постоянный состав. В 1912-13 гг. Н.С. Курнаков установил, что существуют соединения переменного состава, которые он предложил назвать бертоллидами. К бертоллидам относятся многие кристаллические соединения: оксиды, карбиды, нитриды, фосфиды и т.д. Например, в зависимости от способа получения состав оксида титана может изменяться от TiO_{0,6} до TiO_{1,33}. Соединения постоянного состава называют дальтонидами.

6. Закон эквивалентов

Все вещества реагируют в эквивалентных отношениях. В настоящее время эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионно-обменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Например, эквивалентом соляной кислоты будет HCl, серной кислоты- 1/2 H₂SO₄, фосфорной кислоты- 1/3 H₃ [PO] ₄, хлорида алюминия- 1/3 Al [Cl] ₃. Моль эквивалентов содержит 6,022× [10] ²³ эквивалентов. Соответственно закон эквивалентов можно сформулировать в следующем виде: моль эквивалентов одного вещества реагирует с одним молем эквивалентов другого вещества.

Например, в реакции - 1/3Al + HCl = 1/3Al [Cl] ₃ + 1/2 H₂

Один моль эквивалентов алюминия (1/3 моль Al) реагирует с одним молем эквивалентов кислоты(1 моль HCl) с образованием одного моля эквивалентов хлорида алюминия (1/3 моль Al [Cl] ₃) и одного моля эквивалентов водорода(1/2 моль H₂).

Закон открыт Рихтером(1809)

Математическое выражение закона: $m_1:m_2=E_1:E_2$

Где m_1 и m_2 - массы реагирующих веществ, E_1 и E_2 - их эквивалентная масса, соответственно.

7. Закон кратных отношений

Закон, предложенный Д.Дальтоном (1803) гласит: если два элемента образуют между собой несколько различных соединений, то на одну и ту же

массу одного из них приходится такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа.

Например, массовые соотношения С:О в оксидах СО₂ и СО равна 2:1. На базе этого закона Дальтон ввёл понятие относительной атомной массы, за единицу которой он принял массу атома водорода. Сейчас за единицу относительной молекулярной массы принято 1/12 молярной массы углерода-12.

8.Закон объёмных отношений

Измеряя объёмы газов вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции Гей-Люссак открыл такой закон:

Объёмы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объёмам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа. Например, при взаимодействии 2 объёма Н₂ и 1 объёма О₂ образуется 2 объёма водяного пара.



В реакции получения аммиака соотношение объёмов азота,водородо и аммиака составляет 1:3:2.



9.Закон Авагадро

В равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (температура и давление)содержится одинаковое число молекул.

При одинаковых условиях равное количество молекул разных газов занимают одинаковый объём.

При нормальных условиях (температура 273 К и давление -0,1 Мпа) объём 1 моль любого газа или смеси газов приблизительно равен 22,4 л.

Объём 1 моль газа при нормальных условиях называется молярным объёмом и обозначается буквой V_м.

При различных условиях молярный объём газа вычисляется по следующей формуле

$$V_{\text{м}}=V:n$$

Где n-число молей.

Единицей измерения молярного объёма является мл/моль, л/моль, м³/моль.

Отношение массы одного газа к массе другого газа называется относительной плотностью первого газа по второму.Отношение масс газов с

одинаковыми объемами может быть заменено на отношение их молярных масс.

$$m_1 : m_2 = M_1 : M_2$$

10. Строение атома

Изотопы В 1897 году Томсон открыл электрон, а Маликен определил его заряд, который равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Масса электрона $9,11 \cdot 10^{-28}$ г.

В 1910 году Э. Резерфорд наблюдал, что при бомбардировке металлической фольги α – частицы рассеиваются фольгой. Отсюда Резерфорд заключил, что в центре атома существует положительно заряженное ядро малого размера, окруженное электронами. Радиусы ядер лежат в пределах $10^{-14} - 10^{-15}$ м, т.е. в $10^4 - 10^5$ раз меньше размера атома.

При нагреве вещество испускает лучи (излучение). Если излучение имеет одну длину волны, то это называется монохроматическим. В большинстве случаев излучения характеризуется несколькими длинами волн.

В 1900 году М. Планк (Германия) высказал предположение, что вещества поглощают и испускают энергию дискретными порциями, названными им квантами. Энергия кванта E пропорциональна частоте излучения (колебания). ν

$$E = h \nu ,$$

Где h – постоянная планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж*сек.)

$$\nu = c / \lambda ,$$

c – скорость света, λ – длина волны.

В 1910 году датский ученый Н. Бор, используя модель Резерфорда и теорию Планка, предложил модель строения атома водорода, согласно которой электроны двигаются вокруг ядра не по любым, а лишь по разрешенным орбитам, на которых электрон обладает определенными энергиями. При переходе электрона с одной орбиты на другую атом поглощает и испускает энергию в виде квантов.

1.

11. Электронное строение атома

Запись распределения электронов в атом по оболочкам, подоболочкам и орбиталям, называется электронной конфигурацией электролита. При записи электронной конфигурации указывают цифрами главное квантовое число (n), буквами - подоболочки - (s, p, d, f), а степень буквенных обозначений подоболочек обозначает число электронов в данной оболочке. Например, для $Mg 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

При составлении электронных конфигураций многоэлектронных атомов учитывают: принцип минимальной энергии, принцип Паули, правила Гунда и Клечковского.

Согласно принципу минимальной энергии электроны в основном состоянии заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергетических орбиталей. В многоэлектронных атомах электроны испытывают не только притягивание ядер, но и отталкивание электронов, находящихся ближе к ядру и экранирующих ядро от более далеко расположенных электронов. Поэтому последовательность возрастания энергии орбиталей усложняется.

12. Квантовые числа

Для характеристики поведения электрона в атоме введены квантовые числа : главные, орбитальные, магнитные и спиновые.

Главное квантовое число характеризует положение электрона в уровнях а также энергию каждого уровня приобретает значение $1, 2, 3, \dots$

Орбитальное квантовое (l) число характеризует положение электрона в подуровнях для s подуровня $l=0$, для p подуровня $l=1$ для d $l=2$ для f $l=3$

Магнитное квантовое число характеризует положение электрона в магнитном поле.

Спиновое квантовое число характеризует положение электрона в орбитали и зависит от направления его вращения и получает значение $+1/2 -1/2$

13. Главное и орбитальное квантовые числа

ГЛАВНОЕ квантовое число определяет энергию и размеры электронных орбиталей . Главное квантовое число принимает значения $1, 2, 3, 4, 5$ и характеризует оболочку или энергетический уровень. Чем больше n , тем выше энергия. Оболочки (уровни) имеют

буквенные обозначения: К ($n=1$); L ($n=2$), M ($n=3$), N ($n=4$), O ($n=5$), переходы электронов с одной оболочки (уровня) на другую сопровождаются выделением квантов. Энергии, которые могут проявиться в виде линий спектра.

ОРБИТАЛЬНОЕ квантовое число L определяет форму атомной орбитали. Электронные оболочки расщеплены на подоболочки, поэтому орбитальное квантовое число так же характеризует энергетические подуровни в электронной оболочке атома.

L принимает целостные значения от 0 до $(n-1)$. Подоболочки также обозначаются буквами

Подоболочки(подуровни) ... s p d f

Орбит.квантовое число ... 0 1 2 3

Электроны с орбитальным квантовым числом $L=0$, называется s-электронами. Орбитали и, соответственно, электронные облака имеют сферическую форму.

Электроны с $L=1$ называется p-электронами. Орбитали которых имеют гантельную форму.

Электроны с $L=2$ называются d- электронами. Орбитали имеют более сложную форму.

14. Магнитное и спиновое квантовые числа

МАГНИТНОЕ квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве. В отсутствии внешнего магнитного поля все орбитали одного подуровня имеют одинаковое значение энергии. Под воздействием внешнего магнитного поля происходит расщепление энергии подуровней. Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Например, для $l=3$, магнитные квантовые числа имеют значения $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Таким образом в одной оболочке (f-подоболочке) существует семь орбиталей.

Соответственно, в подоболочке ($l=0$) имеется одна орбиталь ($m_l=0$), в подоболочке p ($l=1$) три орбитали ($m_l=-1, 0, +1$), в подоболочке d ($l=2$) пять орбиталей ($m_l=-2, -1, 0, +1, +2$).

АТОМНАЯ ОРБИТАЛЬ. Каждая электронная орбиталь в атоме (атомная орбиталь АО) может характеризоваться тремя квантовыми числами n, l, m_l . Общее число АО в оболочках равно n^2

Условно атомную орбиталь обозначают в виде клеточки \square

Соответственно для s-подоболочки имеется одна АО \square , для p-подоболочки – три АО, $\begin{matrix} \square \\ \square \\ \square \end{matrix} s$, для f-7.

СПИНОВОЕ квантовое число. Изучение атомных спектров показал, что трех квантовых чисел не достаточно для описания свойств электронов. Каждый электрон так же характеризует собственным механическим моментом движения, который получил название СПИНА. имеет только два значения $+1/2$ и $-1/2$. + и – значения спина связано с его направлением. Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками $\uparrow\downarrow$. Состояние электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами n, l, m_l, m_s .

15. Правила минимальной энергии и правила Клечковского

По правилу минимальной энергии электроны в первую очередь заполняют тот уровень и подуровень в которых энергия меньше и поэтому электроны заполняют уровни начиная с первого.

ПРАВИЛО В.КЛЕЧКОВСКОГО. Увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n+l$, а при равной сумме $n+l$ в порядке возрастания числа n . Соответственно поэтому правилу подоболочки выстраиваются в следующий ряд.

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d, 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < 7s \text{ и т.д.}$$

Исключение составляет – элементы с полностью и на половину заполненными подоболочками, у которых наблюдается так называемый провал электронов, например, Cu, Ag, Cr, Mo, Pd, Pt.

16. Принцип Паули и правила Гунда

ПРИНЦИП ЗАПРЕТА ПАУЛИ. В атоме не может двух электронов, обладающих одинаковым набором квантовых чисел. Отсюда следует, что на каждой орбитали может быть не более двух электронов, причем анти параллельными спинами $\downarrow\uparrow$

Электроны одного подуровня и уровня имеют одинаковую главную орбитальную и магнитную квантовые числа они только отличаются по значению спинового квантового числа.

ПРАВИЛО ГУНДА. В соответствии с этим правилом заполнение орбиталей одной подоболочки в основном состоянии атомов начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того, как одинаковые электроны займут все орбитали в одной подоболочке, заполняются орбитали вторыми электронами с противоположными спинами.

17. Периодическая система элементов

В 1869 году Менделеев открыл периодический закон, современная формулировка которого следующая: свойство элементов, а также форма и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Наглядным выражением закона служит периодическая система Менделеева. К настоящему времени предложено большое число вариантов системы. Наиболее общепризнанными являются короткая и длинная форма.

Рассмотрим связь между положением элемента в периодической системе и электронным строением его атомов. У каждого последующего элемента периодической системы на один электрон больше, чем у предыдущего.

Периодическая система элементов состоит из периодов, групп и подгрупп. Периодом называется последовательный ряд элементов, размещенных в порядке возрастания заряда ядра атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до $ns^2 np^6$ (или ns^2 у первого периода). Периоды начинаются с s-элемента и заканчиваются р-элементом. Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды - 18 и 32 элемента. Седьмой период остается незавершенным.

Первый период состоит из двух элементов: водорода и гелия. Атомом гелия заканчивается формирование К-оболочки атома, обозначим ее [He]. Электрон, который последний заполняет орбиталь атома, называется формирующим, и элемент относится к группе, называемой по формирующему электрону. В данном случае оба элемента имеют формирующие s-электроны и соответственно называются s-элементами.

18. Периодический закон

Так как электронное строение элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как энергия ионизации, размеры атомов, электроотрицательность и др.

Энергия ионизации. Энергия, необходимая для удаления одного моля электронов от одного моля атомов какого-либо элемента, называется первой энергией

ионизации. J, в результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы

Средство к электрону. Энергетический эффект присоединения моля электронов к молю нейтральных атомов называется средством к электрону. Например:



Электроотрицательность. Для характеристики способности атомов в соединениях притягивать к себе электроны введено понятие электроотрицательности (ЭО). Учитывая, что эта способность атомов зависит от типа соединений, валентного состояния элемента, эта характеристика имеет условный характер. Однако ее использование полезно для объяснения типа химических связей и свойств соединений. Имеется несколько шкал ЭО. Согласно Р. Малликену (США):

$$\Delta\text{Э} = 1/2 (V + E_{\text{ср}})$$

19. Типы химической связи

Учение о химической связи - центральная проблема современной химии. Не зная природу взаимодействий атомов в веществе нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования, их состав, строение и реакционную способность.

К основным видам химической связи относятся ионная, ковалентная и металлическая связь.

В результате образованные химические связи атомы могут приобретать такую же электронную конфигурацию, как благородных газов (за исключение He) имеют на внешней оболочке восемь (октет) электронов. Стремление к созданию такой устойчивой электронной конфигурации получило название **правило октета** это справедливо как для ионных, так и ковалентной связей. Количество энергии выделяющееся при образовании химических связей, называется энергией химических связей $E_{\text{св}}$ (кДж/моль). Чем больше энергия химической связи тем устойчивее молекулы.

Важней характеристикой химических связей является ее длина $l_{\text{св}}$ равная расстоянию между ядрами в соединении. Она зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания. С уменьшением длины связи обычно растет энергия связи.

20. Ионная связь

Это связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Такая связь возникает лишь

в случае большой разности ЭО атомов, например между катионами 5-металлов первой и второй групп периодической системы и анионами неметаллов 6 и 7 групп (LiF, CsCl, K₂O и др) Как уже указывалось при образованных катионов и анионов могут возникать устойчивые октетные электронные конфигурации. Атомы с одинаковыми электронными конфигурациями образуют изоэлектронные ряды, аргона, криптона

Ne, O⁻², F⁻, Na⁺, Mg⁺², Al⁺³ - 1s²2s²2p⁶ или Ne

Ar, S⁻², Cl⁺, K⁺, Ca⁺², Sc⁺³ - Ne 3s²3p⁶ или Ar

Kr, Se⁻², Br⁻, Rb⁺, Sr⁺², Y⁺³ - Ar 3d¹⁰4s²4p⁵ или Kr

Так как электронное поле иона имеет сферический характер, то для ионной химической связи не характерна направленность. Ионной связи также не соответствует насыщаемость, так как ион способен взаимодействовать со многими соседними ионами противоположного знака, число которых зависит от зарядов ионов и соотношений геометрических размеров. Ионная химическая связь проявляется в твердых веществах с ионной кристаллической решеткой. Так как энергия ионизации больше энергии сродства к электрону, то полного перехода электрона не происходит даже в случае пары атомов с большой разностью ЭО. Поэтому и чистая ионная связь не существует. Можно лишь говорить о доле ионности связи.

21. Ковалентная связь

Химическая связь образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами, называется ковалентной связью.

Рассмотрим для примера образование ковалентной связи в молекуле водорода. При сближении атомов H происходит проникновение их электронных облаков друг в друга которое называется перекрыванием электронных облаков. Электронная плотность между ядрами возрастает и притягивается друг к другу. Вследствие этого снижается энергия системы. Однако при очень сильном сближении атомов возрастает отталкивание ядер. Поэтому имеется оптимальное расстояние между ядрами (длина связи $l_{св}$) при котором система имеет минимальную энергию. При таком состоянии выделяется энергия называется энергией связи $E_{св}$.

Особенности ковалентной химической связи являются ее направленности и насыщенности. Так как атомные орбитали пространственно ориентированы, то перекрывание электронных облаков происходит по определенным направлениям, что и обуславливает направленность ковалентной связи.

Количественно направленность выражается в виде валентных углов между направлениями химической связи в молекулах и твердых телах. Насыщаемость ковалентной связи вызывается ограничением числа электронов находящихся на внешних оболочках, которые могут участвовать в образовании ковалентной связи.

Ковалентная связь бывает **полярной** и **неполярной**. Если ковалентная связь образована одинаковыми атомами Например Н-Н, О=О, Cl-Cl, N=N, то обобществленные электроны равномерно распределены между ними. Также связь называется ковалентной неполярной связью. Если же один из атомов сильнее притягивает электроны, то электронная пара смещается в сторону этого атома. В этом случае возникает полярная ковалентная связь. Разность электроотрицательности атомов характеризует полярность связи.

22. Донорно-акцепторный механизм ковалентной связи. Металлическая Связь

У иона аммония NH_4^+ атом образует четное ковалентные связи с водородом. хотя у атома азота всего три неспаренных электрона.

Четвертая ковалентная связь в ионе аммония появляется по донорно-акцепторному механизму, согласно которому образуется электронная пара за счет неподеленной пары электронов одного атома (донора) и вакантной орбитали другого атома или иона (акцептора)

Рассмотрим образование донорно-акцепторной связи на примере образования хлористого аммония:

У аммиака имеется свободная электронная пара а у иона водорода свободная орбиталь. При образовании связи свободная электронная пара вставляется в свободную орбиталь водорода.



Или на примере $\text{BF}_3 + \text{F}^- = \text{BF}_4^-$

23. σ связи

Связь образованная перекрыванием АО по линии соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется сигма связью.

Сигма связь образуется перекрывание атомных орбиталей: s-s, s-p, s-d, p-p, p-d.

Все указанные связи показать в виде рисунков.

Связь образованная перекрыванием d орбиталей всеми четырьмя лепесками называется δ связью покажите в виде рисунков.

24. π связь

связь образованная перекрыванием АО по обе стороны линии соединяющей ядро атомов(боковые перекрывания) называется π связью. Эта связь образуется перекрыванием p-орбиталей , p-d орбиталей и d-d орбиталей

Привести примеры в виде рисунков.

25. Гибридизация атомных орбиталей

В молекуле метана существует четыре связи C-H имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три p и одна s орбитали с неспаренными электронами, которые перекрывается орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристики других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л.Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идеи, если у атома вступающего в химическую связь, имеются разные АО (s-, p-, d- или f-АО) то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смешение) АО, т.е из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома имеющего разные орбитали. Причем, гибридизация происходит у орбиталей имеющих близкие значения энергии идея о гибридизации АО- это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образованных химических соединений. Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО. В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи.

В молекуле метана имеются sp^3 гибридизация, в этилене sp^2 гибридизация, в ацетилене sp гибридизация.

Указать в виде рисунков.

26. Скорость химических реакций

Скорость химических реакций равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства в зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. Гомогенной реакцией называется реакция протекающая в однородной среде. Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз. Напр: твердой-жидкой.

Скорость гетерогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции во времени. Различают среднюю и мгновенную скорости реакции. Средняя скорость вычисляется по формуле:

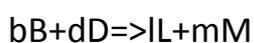
$$r_{cp} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

C_2 и C_1 - концентрации исходного вещества в момент времени t_2 и t_1 . Знак минус означает что концентрация исходного вещества уменьшается.

В ходе химических процессов концентрация вещества меняются непрерывно. Поэтому важно знать величину скорости реакции в данный момент времени, т.е. мгновенную скорость реакции, которая выражается первой производной концентрацией времени

$$V = \pm \frac{dc}{dt}$$

Для реакции с различными стехиометрическими коэффициентами скорости изменения концентрации реагентов будет разным для реакции



$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_D}{dt} = -\frac{dc_L}{dt} = -\frac{dc_M}{dt}$$

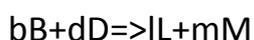
27. Факторы влияющие на скорость реакции

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции концентрации с температуры t присутствии

катализаторов, а также от некоторых других факторов (напр: от давления, от измельчения)

Влияние концентрации реагентов. Скорость гомогенных реакций зависит от числа встреч реагирующих частиц в единицу времени в единице объема. Вероятность одновременного соударения взаимодействующих частиц в свою очередь пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ. Таким образом, скорость реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ.

Указанная закономерность называется законом действующих масс. Скорость необратимой реакции



Константа скорости реакции K не зависит от концентрации реагирующих веществ но зависит от их природы и температуры.

Влияние температуры на скорость реакций

Правило Вант-Гоффа. Повышение t -ры ускоряет большинство химических реакций. Согласно правилу Вант-Гоффа при повышении температуры на 10K скорость многих реакций увеличивается в 2-4 раза.

$$v_2/v_1 = g (T_2 - T_1)/10,$$

где v_1 и v_2 – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 , величина g называется температурным коэффициентом реакции.

Это уравнение можно использовать лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность не очень высока.

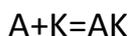
Влияние катализатора на скорость реакций.

Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов. Применять катализатор выгодно чем повысить t -у, тем что ее повышение далеко не всегда возможно.

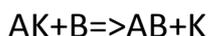
Одни катализаторы сильно ускоряют реакцию-положительный катализ или просто катализ, другие замедляют-отрицательный катализ.

Механизм действия катализаторов обычно объясняют образованием промежуточных соединений с одним из реагирующих веществ. Так как его

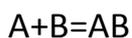
замедленно протекающую реакцию $A+B \Rightarrow AB$ вести в присутствии катализатора K , то катализатор вступает в реакцию с одним из исходных веществ образуя непрочное промежуточное соединение:



Реакция протекает быстро, так как энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение AK взаимодействует с другим исходным веществом, при этом катализатор высвобождается



Энергия активации этого процесса также мала, а поэтому эта реакция протекает с достаточной скоростью. Если теперь оба процесса реагирующие одновременно суммировать то получим окончательно уравнение быстро протекающей реакции :



Пример:

1

$SO_2 + O_2 = SO_3$ протекает медленно

2

1

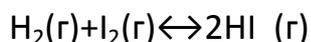
$NO + O_2 = NO_2$

$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$ быстро

2

28. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

Большинство химических реакций обратимы, т.е. протекают одновременно в противоположных направлениях. В тех случаях, когда прямая и обратная реакции идут с одинаковой скоростью ($V_1=V_2$), наступает химическое равновесие. Например, в обратимой гомогенной реакции



соотношение скоростей прямой и обратной реакций согласно закону действующих масс зависит от соотношения концентраций реагирующих веществ, а именно скорость прямой реакции

$$V_1 = K_1 C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}$$

Скорость обратной реакции

$$V_2 = K_2 \cdot C_{\text{HI}}^2$$

Если H_2 и I_2 -исходные вещества, то в первый момент скорость прямой реакции определяется их начальными концентрациями, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере израсходования H_2 и I_2 и образования HI скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции возрастает. Спустя некоторое время обе скорости уравниваются и в системе устанавливается химическое равновесие, т.е. число образуемых и распадающихся молекул HI в единицу времени становится одинаковым.

Принцип Ле-Шателье

Состояние химического равновесия сохраняется при данных неизменных условиях любое время. При изменении же условий состояние равновесия нарушается, так как при этом скорости противоположных процессов изменяются в разной степени. Однако спустя некоторое время система снова приходит в состояние равновесия, но уже отвечающее новым, изменившимся условиям.

Смещение равновесия в зависимости от изменения условий в общем виде определяется принципом Ле-Шателье (или принципом подвижного равновесия):

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывают воздействие извне путем изменения какого-либо из условий, определяющих положение равновесия, то оно смещается в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия.

29. Факторы влияющие на химическое равновесие

Так, повышение t^0 -ы вызывает смещение равновесия в направлении того из процессов, течение которого сопровождается поглощением тепла, а понижение t^0 -ы действует в противоположном направлении подобно этому повышение давления смещает равновесие в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема, а понижение давления действует в противоположную сторону. Например, в равновесной системе



повышение t^0 -ы усиливает обратную реакцию, т.е. разложение NH_3 на азот и водород, так как этот процесс эндотермический. Повышение давления смещает равновесие в сторону образования NH_3 , ибо при этом уменьшается объем.

В соответствии с принципом Ле-Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором концентрация этого вещества уменьшается и соответственно увеличивается концентрация продуктов его взаимодействия.

Изучение химического равновесия имеет большое значение как для теоретических исследований, так и для решения практических задач. Определяя положение равновесия для различных температур и давлений, можно выбрать наиболее благоприятные условия проведения химического процесса. Окончательный выбор условий требует учета влияния их на скорость процесса.

30. Константа химического равновесия

соотношение скоростей прямой и обратной реакций согласно закону действующих масс зависит от соотношения концентраций реагирующих веществ, а именно скорость прямой реакции

$$V_1 = K_1 C_H \cdot C_I$$

Скорость обратной реакции

$$V_2 = K_2 \cdot C_{HI}^2$$

Если H_2 и I_2 -исходные вещества, то в первый момент скорость прямой реакции определяется их начальными концентрациями, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере израсходования H_2 и I_2 и образования HI скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции возрастает. Спустя некоторое время обе скорости уравниваются и в системе устанавливается химическое равновесие, т.е. число образуемых и распадающихся молекул HI в единицу времени становится одинаковым.

Так как при химическом равновесии $V_1 = V_2$, то

$$K_1 \cdot C_H \cdot C_I = K_2 C_{HI}^2 \quad \text{или} \quad K_1 / K_2 = C_{HI}^2 / C_H \cdot C_I$$

Поскольку K_1 и K_2 при данной t^0 -е постоянны, то и их отношение будет постоянным. Обозначая его через K , получим

$$K = C_{HI}^2 / C_H \cdot C_I \quad \text{или} \quad K = [HI]^2 / [H_2][I_2]$$

K называется константой химического равновесия, а приведенное уравнение является одним из выражений закона действующих масс (Гульдберг и Вааге)

31. Дисперсные системы

32. Законы Рауля

Молекулы летучего растворенного компонента раствора препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя. Французский ученый Р. Рауль открыл закон, согласно которому понижение давления насыщенного пара растворителя A над раствором ΔP_A пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества X_A :

$$P^{\circ}_A - P_A = \Delta P_A = P^{\circ}_A \cdot X_B$$

Где : P°_A , P_A — давления насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором ; ΔP_A — их разность.

Явление замерзания и кипения растворов были изучены Раулем, который экспериментальным путем установил следующие положения, известные под названием законов Рауля:

1. Понижение точки замерзания (или повышение точки кипения) пропорционально количеству вещества, растворенного в данном количестве растворителя.

Так, например, раствор, содержащий в 100 г воды 5г сахара, замерзает при $-0,27^{\circ}\text{C}$, а содержащий 10г при $-0,14^{\circ}\text{C}$.

2. Эквимолекулярные количества различных веществ, будучи растворенным в одном и том же количестве данного растворителя, понижают его точку замерзания на одно и то же число градусов.

Например, при растворении 0,1 моля сахара (34,2г) в 1800г воды точка замерзания понижается на $0,186^{\circ}\text{C}$, такое понижение дает 0,1 моль глюкозы (18г), 0,1 моль перекиси водорода (3,4г) и т.д.

Понижение точки замерзания, соответствующее растворению 1моль вещества в 1000г растворителя. Она называется криоскопической константой растворителя (например для воды $0,186^{\circ}\text{C}$, для бензола – $5,1^{\circ}\text{C}$)

Математически законы Рауля могут быть выражены следующим уравнением:

$$\Delta t = kc$$

где Δt – понижение точки замерзания или повышение точки кипения растворителя; C – число молей растворенного вещества, приходящееся на 1000г растворителя; k – коэффициент пропорциональности, равный соответственно криоскопической или эбулиоскопической константе растворителя (при $C=1$ величина $\Delta t = K$)

Из закона Рауля легко можно определить молекулярную массу вещества ($C = m/M$):

$$\Delta t = K m \frac{1000}{M} m_1$$

33. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора различной концентрацией растворенного вещества, называется осмосом. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффузируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается и высота его столба. Количественно осмос характеризуется осмотическим давлением, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. Она равна давлению столба раствора в осмометре высотой h . При равновесии внешнее давление уравнивает осмотическое давление. В этом случае скорости прямого и обратного переходов молекул через полупроницаемую перегородку становятся одинаковыми. Если внешнее давление, приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического π , т.е. $P > \pi$, то скорость перехода молекул растворителя из концентрированного раствора будет больше и растворитель будет переходить в разбавленный раствор (или чистый раствор). Этот процесс, называемый обратным осмосом, используется для очистки природных и сточных вод, для получения питьевой воды из морской воды. Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и t° -ры. Вант-Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа

$$\pi V = n R T \quad \text{или} \quad \pi = n R T / V \quad M = m R T / \pi V$$

откуда $\pi = c R T$

где π - осмотическое давление, C – молярная концентрация раствора.

Осмос играет очень большую роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими. Если осмотическое давление выше внутречеточного, то оно называется гипертоническим, если ниже внутречеточного - гипотоническим. Например среднее осмотическое давление крови при 36°C равно 780 кПа.

Гипертонические растворы сахара (сироп) и соли (рассол) широко применяются для консервирования продуктов, так как вызывают удаление воды из микроорганизмов.

34. Растворы

Все известные виды растворов относятся к дисперсным системам(от латинского (dispererqus) «разрушать», «размельчать»

Если одно вещество в виде мелких частиц распределено в другом веществе, то такую систему называют дисперсной. Распределение вещество называется дисперсной фазой, а другое вещество- дисперсной средой. Дисперсные системы с жидкой средой, в зависимости от размеров рапределенных в них частиц (степени дисперсности) делятся на три группы

Если размеры частиц меньше 1 нм, то такие системы (гомегенные) называют истинным растворами(или просто растворами) Раствор- это однородная (гомогенная) система состоящая из растворенного вещества и растворителя.

Способность веществ растворяться характеризуется коэффициентом растворимости. При определенной температуре количество максимально растворенного вещества в граммах в 1000 мл растворителя называется коэффициентом растворимости.

Коэффициент растворимости обозначается K_p единица измерения г/л

Растворы бывают насыщенными ,перенасыщенными и обычными

В насыщенных растворах при данной температуре не растворяется дополнительная порция данного вещества.

А в перенасыщенных растворах масса растворенного вещества в растворе больше чем в насыщенном при данной температуре.

В обычных растворах при данной температуре растворяется дополнительная порция вещества.

35.Концентрации растворов

Концентрация растворов выражается следующими концентрациями:

Процентная концентрация, Молярная концентрация Нормальная концентрация Моляльная концентрация Титр раствора

1)Процентная концентрация показывает масса растворенного вещества в граммах в 100 грамме раствора и выражается формулой:

$$C_{\%}=(m/m_1) * 100$$

Где m -масса растворенного вещества, m_1 - масса раствора

2) Молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества в одном литре раствора.

$$C_M= m * 1000 / M * V$$

Где m -масса растворенного вещества, M - молекулярная масса вещества, V -объем раствора(мл)

3) Нормальная концентрация показывает число г.экв в одном литре раствора.

$$C_N = m \cdot 1000 / \text{Э} \cdot V$$

Э-грамм эквивалент вещества, V -объем раствора(мл)

m -масса растворенного вещества

4) Молярная концентрация число молей растворенного вещества в 1000 гр. растворителя

$$C_m = m \cdot 1000 / M \cdot m_2$$

m -масса растворенного вещества, M - молекулярная масса вещества, m_2 - масса растворителя

5) Титр раствора- масса растворенного вещества в граммах в одном мл. раствора

$$T = m / V$$

V -объем раствора(мл), m -масса растворенного вещества

36.Теория электролитической диссоциации

Для объяснения особенностей водных растворов электролитов шведским ученым С. Аррениусом в 1887г. была предложена теория электролитической диссоциации. В дальнейшем она была развита многими учеными на основе учения о строении атомов и химической связи. Современное содержание этой теории можно свести к следующим трем положениям :

1. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы – положительные и отрицательные.

Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы.

Они могут состоять из одного атома – это простые ионы, или из нескольких атомов – это сложные ионы.

2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы движутся к катоду,

отрицательно заряженные – к аноду. Поэтому первые называются катионами, вторые – анионами.

Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их противоположно заряженными электродами.

3. Диссоциация – обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

Уравнение диссоциации молекулы электролита КА на катион K^+ и анион A^- в общем виде записывается так:



37. Степень и константа диссоциации

В растворах некоторых электролитов диссоциируют лишь часть молекул. Для количественной характеристики электролитической диссоциации было введено понятие степени диссоциации.

Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы (N'), к общему числу молекул растворенного электролита (N) называется степенью диссоциации α .

$$\alpha = N'/N$$

По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на две группы: 1 – сильные электролиты.

$\alpha = 1$ и почти независит от концентрации раствора к сильным электролитам в водных растворах принадлежит большинство солей, щелочей, а также некоторые кислоты.

2- слабые электролиты $\alpha < 1$ и уменьшается с ростом концентрации. К ним относят воду, ряд кислот, основания р, d и f элементов между этими двумя группами нет четкой границы, одно и то же вещество в одном растворителе проявляет свойства сильного, а в другом – слабого электролита.

Например $LiCl$ и NaJ в воде сильный, а в ацетоне или в уксусной кислоте слабый электролит.

Константа диссоциации.

В растворах слабых процесс диссоциации протекает обратимо и следовательно к нему может быть применен закон действующих масс. Так для процесса диссоциации кислоты:



Константа равновесия K_c равна

$$K_c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Константа равновесия для процесса диссоциации называется константой диссоциации K_d . K_c зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от концентрации раствора.

38. Закон разбавление Освальда

Степень диссоциации α изменяется с концентрацией раствора. Рассмотрим это на примере уксусной кислоты.



Принимая исходную концентрацию кислоты равной C , а степень диссоциации α , получаем, что концентрация части кислоты, которая диссоциирована, будет равна αC . Так как при диссоциации одной молекулы кислоты образуется по одному иону H^+ и CH_3COO^- , то их концентрации будут равны αC . Концентрация кислоты, оставшейся в недиссоциированном состоянии, будет равна $C - \alpha C = C(1 - \alpha)$. Подставив значение равновесных концентраций ионов и кислоты в уравнение (1)

$$K_c = \frac{(\alpha C)^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C^2}{1 - \alpha} = \alpha^2 C / (1 - \alpha) \quad (2)$$

где $V=1/C$

Уравнение (2) было получено Освальдом и называется законом Освальда.

Если $\alpha \ll 1$ то уравнение (2) упрощается:

$$K_d = \alpha^2 C \text{ и } \alpha = \sqrt{K_d / C} \quad (3)$$

Уравнение (3) называется законом разбавления Освальда. Из него следует что α уменьшается с увеличением концентрации слабого электролита.

Аналогичное уравнение можно получить для слабого основания.

39. Реакции ионного обмена . Ионное произведение воды

Согласно теории электролитической диссоциации все реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Они называются ионными реакциями, а уравнения этих реакций ионными уравнениями. Они проще уравнениям реакции, записанных в молекулярной форме и именно более общий характер. При составлении ионных уравнений реакций следует руководствоваться тем, что вещества малодиссоциированные, малорастворимые (выпадающие в осадок) и газообразные записываются в молекулярной форме. Сильные электролиты, как полностью диссоциированные записывают в виде ионов. Сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

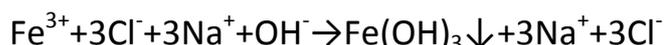
Напишем уравнения реакций между растворами хлорида железа(III) и гидроксида натрия в молекулярной и ионной форме.

Разбьем решение задачи на четыре этапа:

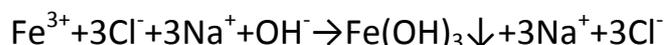
1. Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:



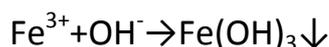
2. Перепишем это уравнение, изобразив хорошо диссоциирующие вещества в виде ионов



3. Исключим из обеих частей ионного уравнения одинаковые ионы, т.е. ионы, не участвующие в реакции (они подчеркнуты)



4. Запишем уравнение реакции в окончательном виде

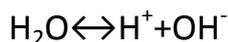


Ионное уравнение воды

Вода, будучи весьма слабым электролитом, в очень малом степени подвергается ионизации (диссоциации)



или



К ее ионизации применим закон действующих масс

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16} \quad (1)$$

Концентрацию воды можно рассчитать, разделив массу 1л воды на массу ее моля

$$1000/18 = 55.56 \text{ моль/л}$$

Считая эту величину постоянной, можно уравнение(1) записать в виде

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_D \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_D \cdot 55.6 = K_B \quad (2)$$

где K_B - ионное произведение воды. Так как в соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы, их можно определить, зная ионное произведение воды. При 295К K_B воды равно 10^{-14} . Отсюда

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

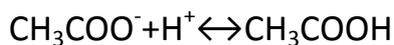
Диссоциация воды- процесс эндотермический, поэтому константа K_B сильно зависит от температуры. Например при 270К $K_B = 0.11 \cdot 10^{-14}$

40. Гидролиз солей

Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщающие раствору кислотные или основные свойства. Таким образом, процесс гидролиза солей во многом обратен процессу нейтрализации т.е. процессу взаимодействия кислот с основаниями. Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и основаниями, например NaCl

1. Гидролиз соли образованной слабой кислоты и сильным основанием, например $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$, а вода $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Ионы водорода воды взаимодействуют с ацетат ионами с образованием слабой уксусной кислоты



Таким образом, гидролиз в ионной форме можно представить уравнением



Как видно, в результате гидролиза появилась некоторое избыточное количество гидроксид-ионов, а реакция среды стала основной.

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза β

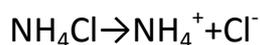
$$\beta = C_{\text{гидр}} / C_0$$

где $C_{\text{гидр}}$ - концентрация гидролизованных молекул, C_0 - исходная концентрация растворенных молекул электролита.

Степень гидролиза, как правило невелика. Так, в 0,1 моль CH_3COONa при 298K она составляет примерно 10^{-4} . β увеличивается с увеличением температуры.

2. Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием, например NH_4Cl

В растворе соль NH_4Cl диссоциирована

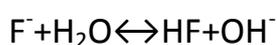
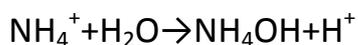
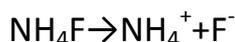


Гидролизу подвергается ион слабого основания NH_4



Таким образом, гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, приводит к подкислению раствора.

3. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, например NH_4F



В зависимости от константы диссоциации слабого основания и слабой кислоты среда может иметь как кислую, так и основную реакцию.

41. Окислительные-восстановительные реакции

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называется окислительно-восстановительными.

Для характеристики состояние элементов в соединениях введено понятие степени окисления. Под степенью окисления (СО) понимается воображаемый заряд атома в соединении, вычислений, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Отделение степени окисления проводят, используя следующие правила:

1. СО элемента в простом веществе, например в металле или H_2 ; O_3 равна нулю.
2. СО элемента в виде одноатомного иона в соединении, имеющем ионное строение равно заряду данного иона, например:
 $Na^{+1}J^{-1}$; Mg^{+2} ; Cl_2^{-1} ; $Al^{+3}F_3^{-1}$
3. В соединениях с ковалентными полярными связями отрицательный заряд относят к более электроотрицательному элементу, причем принимают следующие СО.
 - a) Для фтора (ЭО=4) СО=-1
 - b) Для кислорода (ЭО=3,5) СО=-2, за исключением пероксидов, где СО=1, надпероксидов (СО= -), азонидов(СО=-) и OF_2 (СО=+2).
 - c) Для водорода (ЭО=2) СО=+1, за исключением солеобразных гидридов, например, LiH , где СО=-1.
 - d) Для щелочных и щелочно-земельных металлов (ЭО=0,7-1,0) СО=+1 и +2 соответственно.
4. Алгебраическая сумма СО элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

Понятие СО для большинства соединений имеет условный характер, так как не отражает реальный эффективный заряд атома. Однако это понятие весьма широко используется в химии. Большинство элементов могут проявлять переменную СО в соединениях.

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. Окисление - это отдача

электронов веществом, т.е. повышение СО элемента. Например, $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$. Как видно СО цинка повышается от 0 до +2. Вещества, отдающие свои электроны в процесс реакции, называют **восстановительными**.

Восстановительные—это смещение электронов к веществу или понижение степени окисления элемента. Например, $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$.

Вещество, принимающее электроны, называется **окислителем**. К типичным восстановителям относятся простые вещества, атомы, которых имеют малую ЭО, например: металлы, H, C, анионы, атомы которых находятся в низком или низшей степени окисления Cl^- , S^{2-} .

К типичным окислителям относятся простые вещества, атомы которых имеют высокое ЭО, например, галоген и кислород, соединения кислорода, например пероксиды, соединения благородных газов, например $KrFg$, катионы и анионы, содержащие атомы с высокой СО, например Fe^{3+} , Pb^{4+} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , ClO_4^- .

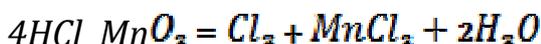
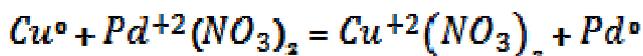
$2Mg^0 + 2O_2^0 = 2Mg^{+2}O^{-2}$ отдавая два электрона магний окисляется а кислород принимая два электрона восстанавливается.

42. Типы окислительной- восстановительных реакции

Различают три типа реакций окисления-восстановления:

- 1.-межмолекулярные;
- 2.-внутримолекулярные;
- 3.-самоокисления-самовосстановления (диспропорционирование)

1. В межмолекулярных окислительно-восстановительных реакциях изменяют степень окисления элементы разных молекул =



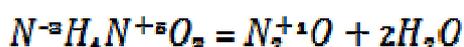
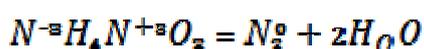
Сюда же следует отнести и реакции между разными веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные СО.

2. К реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления относятся процессы, при которых СО изменяют разные элементы одной и той же молекулы. По механизму

внутримолекулярного окисления-восстановления протекают, в частности, реакции термического разложения соединений, например:



Сюда же следует отнести и разложение веществ, в которых атомы одного же элемента имеют разные СО:



3. Протекание реакций диспропорционирования сопровождается одновременным увеличением и уменьшением СО атомов одного и того же элемента. Очевидно, эти реакции возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной СО

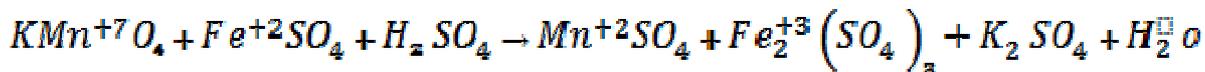


43. Составление уравнений окислительно - восстановительных реакций

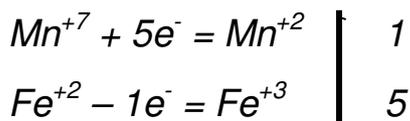
Применяют два метода составления реакций окисления-восстановления метод электронного баланса и метод ионно-электронный. По существу оба метода базируются на одних и тех же предпосылках: окислительно-восстановительных процессах общее число электронов, отдаваемых восстановителям, равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем.

Понятно, что рассмотрение реакций окисления-восстановления как простой передачи электронов большей частью является лишь удобным приемом для облегчения написанных уравнений реакций и подбора к ним коэффициентов.

Метод электронного баланса. В методе электронного баланса подсчет числа, присоединяемых и теряемых электронов, производится на основании значений степеней окисления элементов до и после реакций. В качестве примера рассмотрим следующие окислительно-восстановительные реакции:



В проведенных соединениях изменяют степень окисления только марганец и железо:

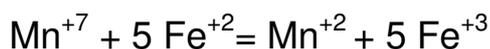


Переход Mn (формально отвечает присоединению пяти электронов, а переход Fe(II) → Fe(III) соответствует потере одного

электрона. Следовательно, $Fe^{+2}SO_4$ - окислитель, $KMn^{+7}O_4$ - восстановитель. Как показывает электронный баланс, на один атом

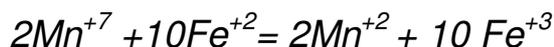
(II)

Mn (VII) требуется пять атомов Fe .

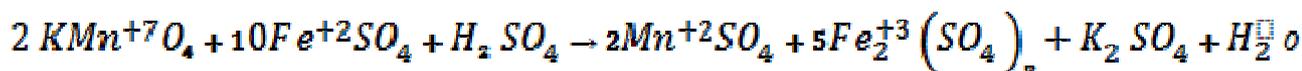


Таким образом, основными коэффициентами уравнения – коэффициентами при окислителе и восстановителе – будет 1 и 5 . Нужно, однако, учесть, что в результате реакции

образуется $Fe_2^{+3}(SO_4)_3$, содержащие два атома Fe поэтому основные коэффициенты следует удвоить:

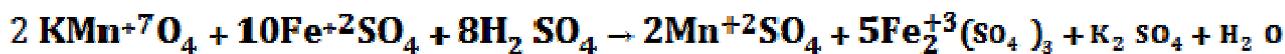


Найденные коэффициенты подставим в уравнение реакции

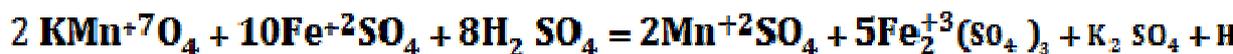


Остальные коэффициенты находят при подсчете баланса других элементов (пока без H и O) , в данном случае атомов K и S.

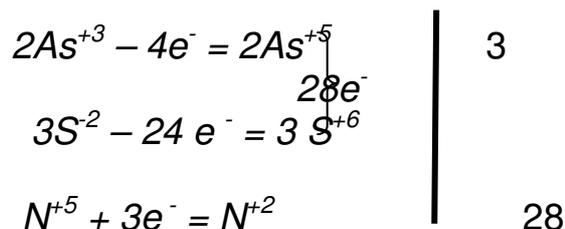
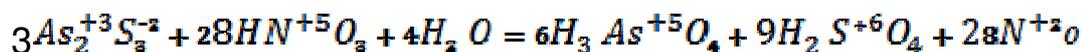
Далее по балансу атомов водорода определяют число молекул воды:



Для проверки правильности подобранных коэффициентов подсчитывают баланс кислорода.



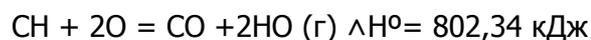
В тех случаях, когда в реакции число элементов, изменяющих свою СО, больше двух, устанавливают общее число электронов, теряемых восстановителями и общее число электронов , приобретаемых окислителями, а в остальном поступают обычным образом. Например,



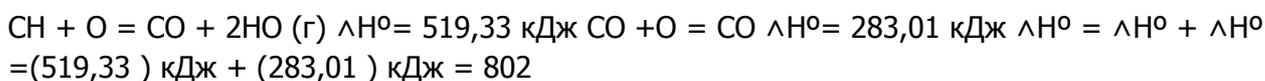
44. Тепловые эффекты химических реакций

При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы, в которой идет эта реакция. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами (P, T, C и др). При изменении параметров меняется и состояние системы. Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения называется тепловым эффектом химической реакции. При постоянном давлении тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы ΔH. Он называется также энтальпией реакции и обозначается ΔH°. Следует отметить, что стандартное состояние вещества не зависит от t°-ры. Если в результате реакции теплота выделяется т.е энтальпия системы понижается (ΔH° < 0), то реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты т.е с повышением энтальпии системы (ΔH > 0), называется эндотермической. Закон Гесса. Тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции т.е от числа и характера промежуточных стадий. Закон Гесса лежит в основе термодинамических расчетов. Однако рамки его действия ограничены изобарно-изотермическими изохорно-

изотермическими процессами. Проиллюстрируем Закон Гесса на примере реакции сгорания метана :



Эту же реакцию можно провести через стадию образования CO :



Как видно тепловой эффект реакции протекающей по двум путям одинаковый

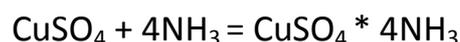
Следовательно, энергия Гиббса это часть энергетического эффекта химической реакции которую можно превращать в работу:

$$\Delta G = W \quad (3)$$

Знак минуса означает, что система может совершать работу под окружающей средой при уменьшении энергии Гиббса в результате реакции. Поскольку энергию Гиббса можно превратить в работу, то есть также называют свободной энергией. 2ой член правой части уравнения (2) представляет собой часть энергетического эффекта которую невозможно превратить в работу.

45. Комплексные соединения

При взаимодействии сульфата меди и аммиака образуется сложное соединение



которое выражается формулой $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$. Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно – акцепторному механизму, получили название комплексных или координационных соединений.

Согласно координационной теории швейцарского ученого .

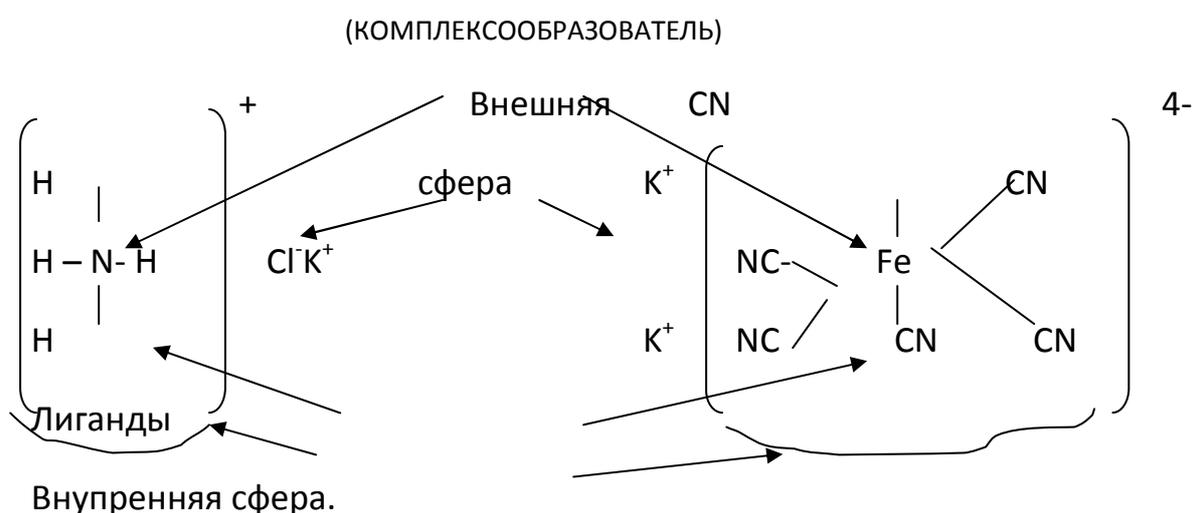
А. Вернера суть образования комплексных соединений такая :

А).

1. В комплексных соединениях один из ионов или атомов считается центральным, его называют комплексообразователем.
2. Вокруг комплексообразователя располагается определенное количество противоположно заряженных ионов или полярных молекул, называемых лигандами.
3. Центральный ион (атом) с лигандом, образует внутреннее координационное поле, которое заключается в большие скобки.
4. В большинстве случаев, число лигандов, непосредственно соединенных с центральным ионом (атомом), называется координационным числом, которое принимает значение в основном 2,4,6,8.
5. Ионы, находящиеся вдали от центрального иона (атома), образуют внешнее координационное поле на основе координационной теории напишем строение соединений.

Внутренняя сфера.

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИОН



В зависимости от заряда различают анионные комплексы, например $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, катионные комплексы, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, и нейтральные комплексы, например $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

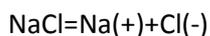
Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы. Заряд комплекса численно равен алгебраической сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов. Например; заряд Z комплекса $[Zn(CN)_4]^{2-}$ равен $Z = Z_{Zn}^{2+} + 4Z_{CN}^- = 2 + 4(-1) = -2$.

46. Электролиз

Электролиз

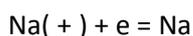
Электролиз называют процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Ячейка для электролиза, называемая электролизом, состоит из электродов и электролита. Электрод на котором идет реакция восстановления (катод), у электролиза подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод) подключен к положительному полюсу источника тока. Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия. При плавлении происходит термохимическая диссоциация соли.

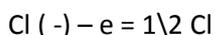


Если погрузит, в расплавленную соль 2 графитовых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будет протекать следующие реакции.

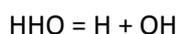
А) Восстановление ионов Na^{+} металлический натрия на (-)-ом электроде, т.е. электроде, на который поступают электроны от внешнего источника тока



Б) Окисление хлорида – иона Cl^{-} до газообразного хлора на + электролизе идут во внешнюю цепь



Вводных р-рах солей кроме анионов катионов соли всегда имеются ионы H и OH



При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекуле электрохимических активных вещества возможно протекание нескольких электродных реакции. Рассмотрим их последовательность. Так как катод идет реакции восстановления, т.е. прием электронов окис., то в первую очередь должна реагировать наиболее сильный окис. На катоде прежде всего протекает реакции с наиболее + потенциалом.

Для катодного восстановления при электролизе водного р-ра электролите все окис. Можно разделить на 3 группы :

1) ионы металла , стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов выше (левее) алюминия. В водных р-рах разряд этих ионов на катоде практически не происходит , так как на катоде выделяется водород : $2H + 2e = H_2$

2) ионы металлов , потенциал который более + , чем потенциал водородного элемента (Cu, Ag, Hg, Au) восстанавливаются в первую очередь и H не восстанавливаются.

3) ионы металлов расположенных между Al и H в ряду стандартных электродных потенциалов восстанавливаются одновременно с ионами H

С увеличением PH потенциалов водородного электрода становится от (-) . При PH=5 $E^0 = -0.245$ в меньше чем солнца.

47. Коррозия металлов

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.

Коррозия- это разрушение металлов в результате его физико – химических взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

Коррозия приводит к большим потерям в результате разрушения кабелей, проводов, деталей машин, корпусов судов, морских сооружений и т.д. безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 15 процентов от ежегодного выпуска. Однако во многих случаях косвенные убытки от коррозии могут значительно превышать прямые потери за счет растворения металла. Изучение коррозии разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеет большое значение.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. По условиям протекания процесса различают : а) газовую коррозию – в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высокой температуре.

Электрохимическая коррозия характерна для среды, имеющих ионную проводимость. При элект.хим. коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает аноды растворения металла и катоды восстановления. элект.хим. корр. Может протекать : 1) в электролитах – в водных р-рах солей, кислот, щелочей, морской воде. 2) в атмосфере любого влажного газа.

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

В соответствии с механизмом коррозии металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивацией металла, снижением концентрации окислителя, изоляции поверхности металла от окислителя, изменения состава металла и др. Все методы защиты металлов делят на : 1) легирование металлов, 2) защита покрытиями, 3) элект.хим. защитаэлект.хим. защита присоединением к защищаемой конструкции металла с более (-) значением электродного потенциала - протектора

48. Железо

Железо после алюминия - самый распространенный в природе металл. Общее содержание его в земной коре составляет 5,1%. Железо входит в состав многих минералов. Важнейшими железными рудами являются: 1- магнитный железняк Fe_3O_4 ; 2- красный железняк Fe_2O_3 ; 3- бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; 4- шпатовый железняк $FeCO_3$; 5- пирит или железный колчедан FeS_2 .

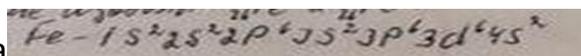
Пирит редко применяется в металлургии, так как чугун из него получается очень низкого качества из-за большого содержания серы. Тем не менее он является исходным сырьем для получения серной кислоты.

Физ. св. Fe- блестящий серебристо белый металл. Плотность = $7,87 \text{ г/см}^3$, $t_{пл.} = 1539^\circ\text{C}$. Обладает хорошей пластичностью. Железо хорошо намагничивается и размагничивается. Fe состоит из 4-х стабильных изотопов с массовыми числами 54, 56, 57 и 58.

Применяются радиоактивные изотопы



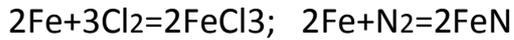
Хим. св. электронная структура





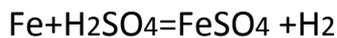
Fe- средне активный металл.

1. при нагревании вступает в реакцию с неметаллами
 $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{O}=\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}=\text{O})$

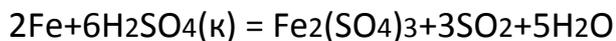


2. При $700^\circ\text{-}900^\circ$ Fe реагирует с парами воды:
 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$.

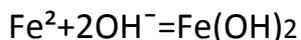
3. Хлорной разбавленной серной и азотной кислотой
 $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$



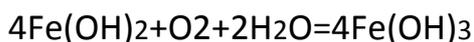
4. При обычных условиях Fe не вступает в реакцию с конц. HNO_3 и H_2SO_4 , но при нагревании протекают реакции:



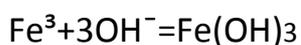
Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется при действии щелочей на соли железа(II) без доступа воздуха:



Выпадает осадок белого цвета. В присутствии воздуха окраска делается зеленоватой, а затем бурой. Катионы Fe^{2+} очень легко окисляются кислородом воздуха или другими окислителями в катионы Fe^{3+} . Поэтому в растворах соединений железа(II) всегда имеются катион железа (III)

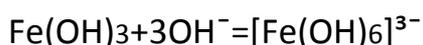
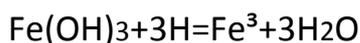


Гидрооксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется в виде красно-бурого осадка при действии щелочами на соли железа(III)



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – более слабое основание, чем гидроксид железа (II). Это объясняется тем, что у Fe^{2+} меньше заряда иона и больше его радиус, чем у Fe^{3+} , а значит Fe^{2+} слабее удерживает гидроксид ионы, т.е. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ более легко диссоциирует. Поэтому соли железа (II) гидролизуются незначительно, а соли железа(III)- очень сильно.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ обладает слабо выраженной амфотерностью. Он растворяется в разбавленных кислотах и в концентрированных растворах щелочей:



Определение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}

Fe^{3+} определяется следующими тремя способами



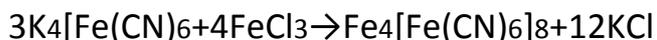
1. Взаимодействием щелочей образуется красно-бурый осадок



2. При действии тиоцианатов(роданидов) на раствор соли железа(III) образуется соединение кроваво-красного цвета- тиоцианата железа(III) $\text{Fe}(\text{SCN})_2$



3. При взаимодействии желтой кровяной соли с солями железа(III) образуется темно-синий осадок гексацианоферат(III) железа (III) берлинская лазурь

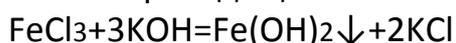


Желтая кровавая соль

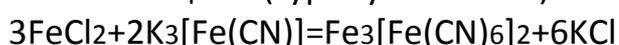
берлинская лазурь

Fe^{2+} определяется двумя способами

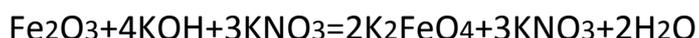
1. Взаимодействием щелочей образуется красно-бурый осадок, который переходит на зеленый цвет



2. При взаимодействии красной кровавой соли образуется осадок темно-синего цвета(турнбулева синь)



Красная кровавая соль турнбулева соль



49. Общие свойства металлов

Общее сведение о металлах. Распространенность металлов литосфере (на глубене до 16км) массовой доли % Al-8.8;Fe-4.65;Ca-3.6;Na-2.64;K-2.5;Mg-2.1;Ti-0.5 В технике металлы делят на группы 1)Черные металлы – FeMnCr и их сплавы 2)Цветные металлы – AlMgCaCuPbSnZn 3)Редкие металлы – LiBe V Mo W 4)Ценные металлы – PtAuAgOsPd.

Плотность металлов, как и других простых веществ находится в периодической зависимости от порядкового номера.

К легким ($\rho=5 \text{ г/см}^3$) относятся s – металлы и Al, Sc, Ti, минимальную плотность имеет литий ($\rho=0,53 \text{ см}^3$). К тяжелым относятся в основном d-металлы 5-7 периодов. Максимальную плотность имеет осмий($\rho= 22.6 \text{ г/см}^3$). Температура плавления металлов также имеет периодическую зависимость от порядкового номера элементов. К легко плавким относятся в основном s-металлы а также d- металлы 2 группы. К тугоплавким принадлежат в основном d-металлы 4-8 групп. Минимальную температуру плавления имеет ртуть ($t_{\text{пл}}= -33.6 \text{ C}$) максимальную вольфрам ($t_{\text{пл}}= 3380 \text{ C}$).

50. Металлические сплавы

Металлические сплавы Металлические сплавы – это вещество обладающие металлическими свойствами и состоящие из двух или более элементов из которых хотя бы один является металлом. Их получают охлаждением расплавленных смесей совместном осаждением из газовой фазы электроосаждением из растворов и расплавов. Свойства сплавов значительно отличается от свойства металлов. Например прочность на разрыв сплава меди и цинка в 3раза выше чем у меди и в 6раз по сравнению с цинком. В технике применяется свыше 500 сплавов. Представляет свойство некоторых сплавов широко промышленных в технике. 1. Легкий сплав. Основные компоненты Al и Mg 2. Черный сплав. Основной компонент Fe 3. Цветной сплав. Основной компонент Cu 4. Легко плавкие сплавы. Основной компонент BiSnPb 5. Ценные и редкие сплавы. Основные компоненты AgAuPt 6. Твердый сплав. Основной компонент W 7. Теплоустойчивый сплав. Основной компонент W ReTa Некоторые расплавленные металлы при смешивании взаимодействуют друг другом образуя химическое соединения- интерметаллиды. Например соединения образуют медь и цинк ($\text{CuZn}, \text{CuZn}_2, \text{Cu}_2\text{Zn}_2$), кальций и сурьма (Ca_2Sb_3)

51. Элементы основной подгруппы I группы

В главную подгруппу I группы входят литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и франций (Fr). Так как гидроксиды этих металлов являются щелочами, их называют щелочными металлами. На наружном слое у атомов щелочных металлов имеется один электрон (ns^1).

Из-за того, что валентные электроны щелочных металлов находятся на s-орбитали, их называют s-элементами.

В виду своей чрезвычайной активности щелочные металлы в природе распространены только в виде соединений. Наиболее широко распространены соединения натрия и калия.

NaCl – каменная соль.

Na₂SO₄ · 10H₂O – глауберова соль.

NaNO₃ – чилийская селитра.

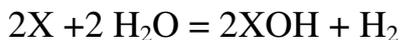
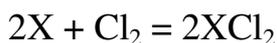
NaCl · KCl – сильвинит.

K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂ – полевой шпат.

Щелочные металлы получают электролизом расплавов хлоридов или гидроксидов.

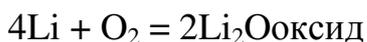
2KCl – электролиз – 2K + Cl₂

Щелочные металлы являются самыми активными металлами они энергично реагируют с неметаллами.



X – щелочные металлы.

С кислородом образуют различные соединения.



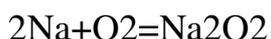
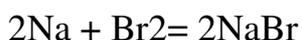
52. Химические свойства натрия.

Натрий является очень активным металлом поэтому в природе встречается только в виде соединений, как каменная соль, криолит, боракс, чилийская селитра и другие.

Натрий получают электролизом расплава его хлоридов или гидроксидов



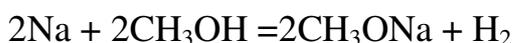
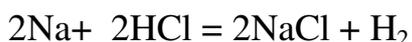
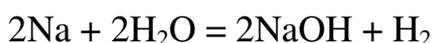
Натрий энергично реагирует с неметаллами.



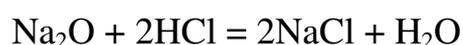
Оксид натрия получается косвенным путем:



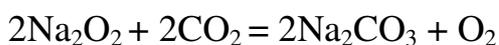
При взаимодействии натрия с кислотами (кроме концентрированной H_2SO_4 и концентрированной и разбавленной HNO_3), спиртами и водой выделяется водород.



Оксид натрия взаимодействует с водой, кислотными оксидами и кислотами.



При реакции пероксида натрия с углекислым газом выделяется кислород.



Эта реакция используется в подводных лодках и космических кораблях.

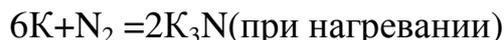
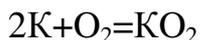
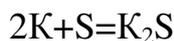
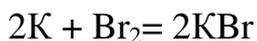
53. Химические свойства калия.

Калий является очень активным металлом поэтому в природе встречается только в виде соединений, как каменная соль, криолит, боракс, чилийская селитра и другие.

Калий получают электролизом расплава его хлоридов или гидроксидов



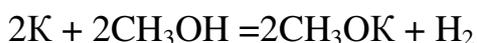
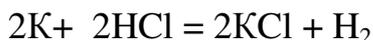
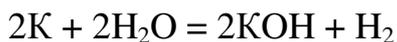
Калий энергично реагирует с неметаллами.



Оксид калия получается косвенным путем:



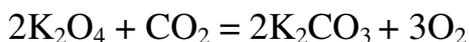
При взаимодействии калия с кислотами (кроме концентрированной H_2SO_4 и концентрированной и разбавленной HNO_3), спиртами и водой выделяется водород.



Оксид калия взаимодействует с водой, кислотными оксидами и кислотами.



При реакции супероксида калия с углекислым газом выделяется кислород.



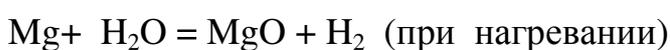
Эта реакция используется в подводных лодках и космических кораблях.

54. Элементы основной подгруппы II группы.

В главную подгруппу II группы входят бериллий (Be), магний (Mg), щелочноземельные металлы – кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra). Так как оксиды Ca, Sr, Ba, (земля) дают щелочной раствор с водой, их называли щелочноземельными металлами.

На наружном электронном слое металлов II А подгруппы имеется два электрона (ns^2). В подгруппе сверху вниз металлические свойства увеличиваются. Окисляясь в воздухе, элементы этой подгруппы образуют оксиды типа RO. Кроме BeO (амфотерный оксид) MgO, CaO, SrO, BaO, – основные оксиды. Этим оксидам соответствуют гидроксиды типа R(OH)₂. Be(OH)₂ является амфотерным.

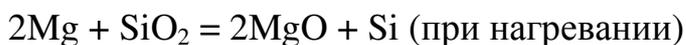
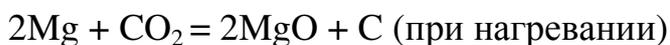
Магний вступает в реакцию с водой при нагревании, щелочноземельные металлы



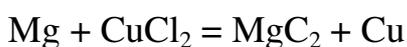
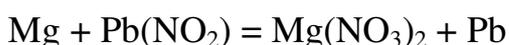
Взаимодействие магния с кислородом:



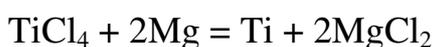
Магний восстанавливает неметаллы из некоторых кислотных оксидов.



Магний вытесняет малоактивные металлы из расплавов и растворов их солей.



Магний восстанавливает менее активные металлы.



MgO проявляет все свойства, характерные для основных оксидов.

55. Получение и свойства кальция.

Основные природные соединения кальция:

CaCO₃ – кальцит (известняк, мел, мрамор)

CaCO_3 . MgCO_3 - доломит

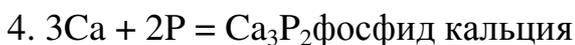
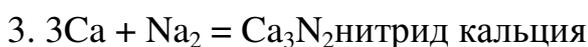
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - фосфорит

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс

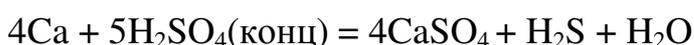
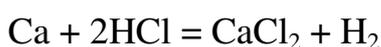
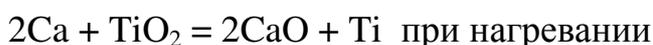
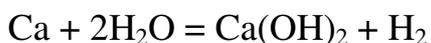
В промышленности кальций получают электролизом смеси 6 частей CaCl_2 и 1 части CaF_2

CaCl_2 электролиз $\text{Ca} + \text{Cl}_2$

Кальций активный металл. Он взаимодействует с кислородом и галогенами при обычных условиях, а с другими неметаллами при нагревании.



Кальций взаимодействует со многими сложными веществами.



56. Жесткость воды способы его устранения.

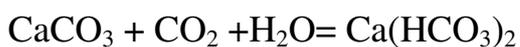
Вода содержащая в своем составе незначительное количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , называется мягкой, а много – жесткой водой.

Жесткость воды бывает карбонатной (или временной) и некарбонатной (или постоянной). Временную жесткость воды образуют $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Ввиду растворимости их в воде, они оба диссоциируют.



Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- образуют карбонатную или временную жесткость.

В природе временная жесткость образуется при воздействии углекислого газа и воды на известняк и доломит.



Временную жесткость можно устранить несколькими способами.

1. Кипечением жесткой воды
 $\text{MgHCO}_3 = \text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. Известковым способом
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. Содовым способом
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaHCO}_3$
4. Натронный способ
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

Если в воде содержатся CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4 , то образуется некарбонатная или постоянная жесткость. Постоянную жесткость устраняют следующими способами.

1. Содовый способ:
 $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$
2. Фосфатный способ:
 $3\text{CaSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$

57. Элементы основной подгруппы III группы. Алюминий.

К третьей группе относятся типические элементы (бор, алюминий), элементы подгруппы гелия (галлий-Ga, индий-In, таллий-Ta) и подгруппы скандия (скандий-Sc, иттрий-Y, лантан-La, актиний-Ac); к этой группе часто относят элементы семейств церия (лантаноиды) и тория-Th (актиноиды).

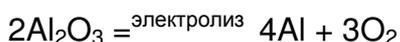
Алюминий. Al, как и B, является p-элементом: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Одинаковое число валентных электронов у атомов Al и B определяет сходство этих элементов. Различие в структуре предвнешнего слоя и в размерах атомов, а в особенности наличие у атомов Al валентных 3d-орбиталей предопределяют существенное различие их свойств. Как и для бора, для Al наиболее характерна с.о.=3.

Al- типичный амфотерный элемент. В отличие от бора для него типичны не только анионные, но и катионные комплексы. В большинстве соединений атомы Al находятся в состоянии $sp^3 d^2$ - и реже sp^3 -гибридизации. Отсюда для Al наиболее характерны координационные числа 6 и 4.

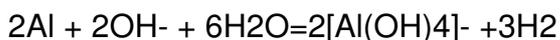
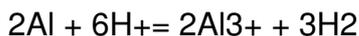
Алюминий, можно получить при нагревании хлорида алюминия с натрием или калием:



В промышленности алюминий получают электролизом расплава Al_2O_3 :



Al- это амфотерный металл, способный разряжаться в кислотах и щёлочах.



При взаимодействии с кислородом воздуха Al покрывается тонкой плёнкой Al_2O_3 , защищающей его от коррозии, поэтому он устойчив в атмосфере. В следствии образования плёнки Al_2O_3 (пассивирование) Al устойчив в концентрированных растворах азотной и серной кислот.

58. Получение , свойства и применение железа.

Железо после алюминия - самый распространенный в природе металл. Общее содержание его в земной коре составляет 5,1%. Железо входит в состав многих минералов. Важнейшими железными рудами являются: 1- магнитный железняк Fe_3O_4 ; 2- красный железняк Fe_2O_3 ; 3- бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; 4- шпатовый железняк $FeCO_3$; 5- пирит или железный колгедан FeS_2 .

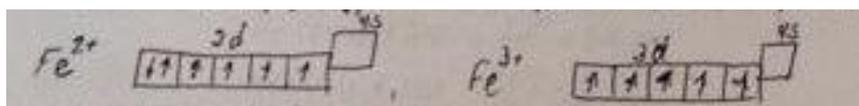
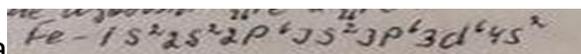
Пирит редко применяется в металлургии, так как чугун из него получается очень низкого качества из-за большого содержания серы. Тем не менее он является исходным сырьем для получения серной кислоты.

Физ.св. Fe- блестящий серебристо белый металл. Плотность = $7,87 \text{ г/см}^3$, тпл. = 1539°C . Обладает хорошей пластичностью. Железо хорошо намагничивается и размагничивается. Фесостоит из 4-х стабильных изотопов с массовыми числами 54, 56, 57 и 58.

Применяются радиоактивные изотопы

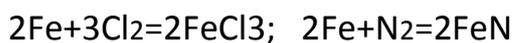


Хим.св. электронная структура



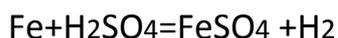
Fe- средне активный металл.

1. при нагревании вступает в реакцию с неметаллами
 $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4 (O=Fe^2-O-Fe^2-O-Fe^2=O)$

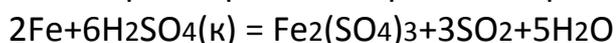


2. При 700°-900° Fe реагирует с парами воды:
 $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}_3\text{O}_4 +4\text{H}_2$.

3. Хлорной разбавленной серной и азотной кислотой
 $\text{Fe}+2\text{HCl}=\text{FeCl}_2+\text{H}_2$



4. При обычных условиях Fe не вступает в реакцию с конц. HNO_3 и H_2SO_4 , но при нагревании протекают реакции:



59. Элементы основной подгруппы IV группы. Углерод.

К химическим элементам главной подгруппы IV группы относятся углерод (C) кремний (Si) германий (Ge) олово (Sn) и свинец (Pb). C и S неметаллы, остальные металлы. На наружном электронном слое этих элементов находится четыре электрона. Вследствие этого их наивысшая степень окисления -4. Самая низкая степень окисления углерода и кремния равна -4.

Углерод имеет четыре аллотропных видоизменения алмаз, графит, фуллерен карбин.

Углерод в природе встречается как в свободном состоянии так и в виде соединений. Углерод содержится в каменном угле торфе, нефти и в составе многих минералов.

Углерод получают пиролизом органических соединений без доступа кислорода.

В обычных условиях углерод инертен, однако при нагревании он вступает в реакцию со многими веществами.



Углерод непосредственно взаимодействует со всеми неметаллами за исключением Cl_2 , Br_2 , I_2 и благородных газов





Углерод также вступает в реакцию также с металлами:



Углерод восстанавливает многие оксиды до свободного металла или неметалла



60. Оксиды углерода. Угольная кислота.

Углерод образует два оксида: монооксид (CO) и диоксид(CO₂)

В промышленности оксид углерода получается следующими реакциями:

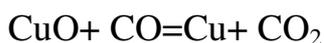


В лаборатории CO получают из муравьиной кислоты



CO -несолеобразующий оксид

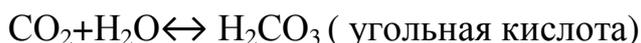
Он восстанавливает многие металлы из их оксидов



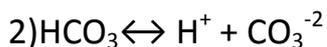
CO₂ получают разложением природных минералов при высокой температуре:



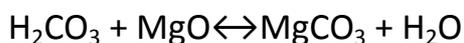
CO₂ – кислотный оксид, ангидрид угольной кислоты. Ему присущи все характерные свойства кислотных оксидов



Угольная кислота очень слабый электролит. Ее молекулы в незначительной степени диссоциируют на ионы. Т.к.угольная кислота двухосновная, то она диссоциирует на две стадии.



Угольная кислота реагирует с активными металлами, основными оксидами, щелочами и солями



61. Кремний и его соединения.

Нахождение в природе. По распространённости в природе кремний занимает 2-ое место после кислорода. 26 % массы земной коры составляет кремний. В природе встречается только в виде соединений. Наиболее важными природными соединениями кремния являются следующие:

SiO_2 - кварцевый песок

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ белая глина, каолинит

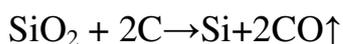
$\text{K}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ортоклаз, полевой шпат

$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ асбест

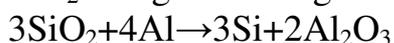
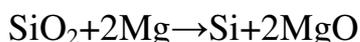
$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ тальк и др.

SiO_2 - является основной составной частью песка, а каолинит глины.

а) В промышленности кремний получают при нагревании смеси песка и угля.

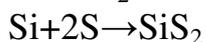
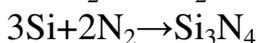
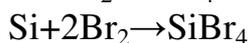
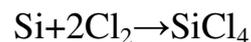
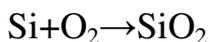
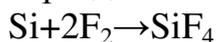


б) В лаборатории кремний получают следующими способами:



Химические свойства

По сравнению с кристаллическим кремнием, аморфный кремний обладает гораздо большей реакционной способностью.



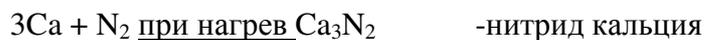
62. Соли метакремневой кислоты. Силикатная промышленность.

Как и для метакремневой кислоты, принятые для её солей формулы также носят условный характер (Na_2SiO_3 , CaSiO_3 и др.). Все силикаты, кроме

Способы получения в лаборатории.



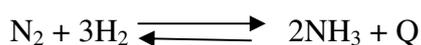
Азот при высокой температуре взаимодействует со многими металлами и неметаллами.



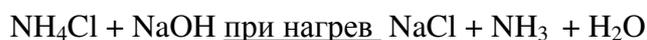
64. Аммиак. Соли аммония.

Химическая формула аммиака следующая . NH_3 .

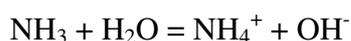
В промышленности аммиак получают взаимодействием водорода и азота при $450^\circ - 500^\circ\text{C}$, давление 30 – 100 МПа и в присутствии катализатора.

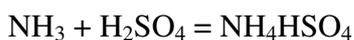


В лаборатории аммиак получается нагреванием смеси солей аммония и щелочей. Нагреванием любой соли аммония с щелочью выделяется газообразный аммиак. Эти реакции также используются для определения иона аммония.



Аммиак при растворении в воде образует аммиачную воду . В этом процессе небольшая часть его молекул реагирует с водой. В результате образуются ионы аммония (NH_4^+) и гидроксид-ион (OH^-).





Аммиак сильный восстановитель при нагревании восстанавливается оксид металлов ,а сам до свободного азота.

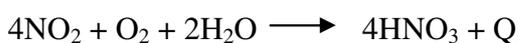
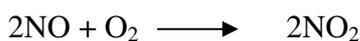


65. Азотная кислота и ее соли.

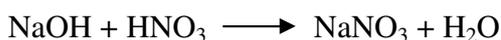
В лаборатории азотную кислоту получают при слабом нагревании ее солей с концентрированной серной кислотой.



В промышленности в настоящее время азотную кислоту получают из аммиака в несколько стадий.



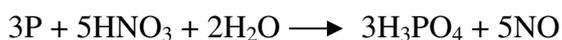
Азотная кислота, как и другие кислоты, взаимодействует с основными и амфотерными оксидами , основаниями.



При взаимодействии очень разбавленной азотной кислоты с активными металлами (Na, Ca, Mg, Zn) выделяется аммиак.



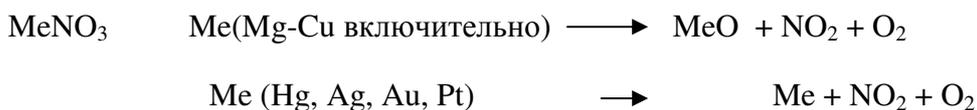
При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с неметаллами , атом азота в большинстве случаев восстанавливается от степени окисления +5 до степени +2.



Конц.

Соли азотной кислоты называются нитратами. Нитраты щелочных металлов (Na, K и тд), нитраты кальция и аммония называются селитрами и применяются как удобрение.





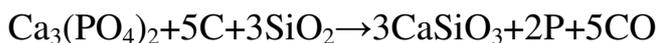
66. Получение и свойства фосфора .

Фосфор является элементом главной подгруппы V группы. Его порядковый номер периодической системе 15, относительная атомная масса 31.

Из-за высокой активности фосфор в природе встречается только в виде соединений. Основные минералы фосфора нижеследующие.



В промышленности фосфор получается в электропечах восстановлением с помощью, кокса, смеси ортофосфата кальция с песком при температуре 1500С (электротермический способ)



Белый

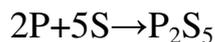
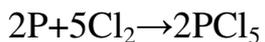
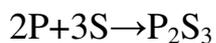
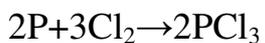
Фосфор в свободном состоянии образует 3 аллотропных видоизменения. Это объясняется тем, что атомы фосфора способны соединяясь между собой, образовывать кристаллические решетки различного типа.

Все аллотропные видоизменения фосфора достаточно активны. При этом белый фосфор более активен. Красный фосфор активнее, по сравнению с черным фосфором.

Белый фосфор при темп. 40 С взаимодействует с кислородом.



Фосфор вступает в реакцию со многими неметаллами.



67. Кислоты фосфора и их свойства.

Фосфор в основном имеет следующие кислородосодержащие кислоты:

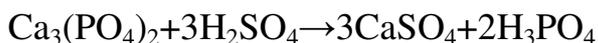
H_3PO_4 - ортофосфорная кислота или просто фосфорная

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -пирофосфорная кислота

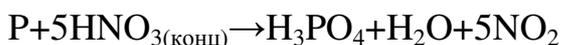
HPO_3 -метафосфорная кислота

Ортофосфорную кислоту можно получить следующими способами:

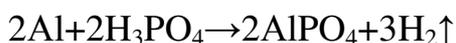
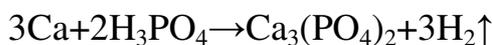
а) в промышленности



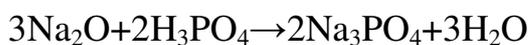
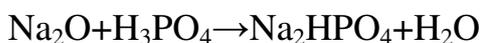
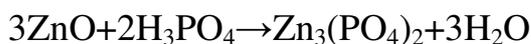
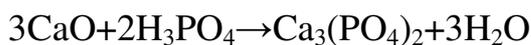
б) в лаборатории



H_3PO_4 при взаимодействии с металлами, стоящих в ряду напряжения металлов до водорода, выделяется водород. С металлами стоящими после водорода (Cu, Hg, Ag, Pt, Au), H_3PO_4 в реакцию не вступает.



H_3PO_4 вступает в реакцию с основными оксидами, основаниями и аммиаком.



68. Минеральные удобрения.

Три важнейших элемента-азот, фосфор и калий-необходимы растениям в больших количествах.

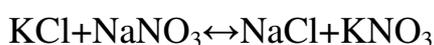
Получение в промышленности основных азотных удобрений указано ниже.

Натриевую селитру получают при производстве азотной кислоты. Нитрозные газы (NO и NO_2), не поглощенные водой пропускают через раствор соды.

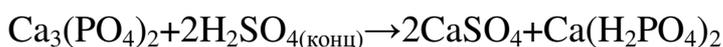


Нитрат натрия в природе находится в виде чилийской селитры.

В промышленности нитрат калия (KNO_3) получают следующим образом.



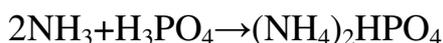
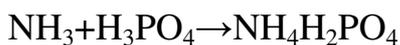
Простой суперфосфат получают взаимодействием фосфоритов и апатитов с серной кислотой.



Производство двойного суперфосфата осуществляется в две стадии.



$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (моноаммофос), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (диаммофос) получают взаимодействием аммиака с ортофосфорной кислотой.



69. Элементы основной подгруппы VI группы. Кислород.

В главную подгруппу VI группы входят элементы кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po).

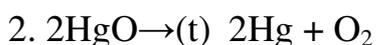
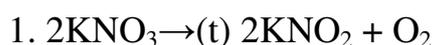
Кислород – самый распространенный элемент в природе. Масса кислорода в слоях атмосферы, гидросферы и литосферы составляет 49,4 %.

Кислород в виде соединений входит в состав почвы, горных пород и руд.

Физические свойства. Кислород бесцветный, без запаха, немного тяжелее воздуха, газ, плохо растворимый в воде (при н.у).

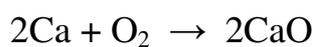
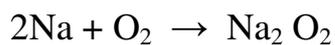
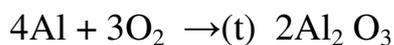
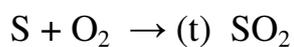
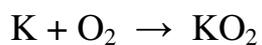
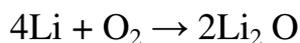
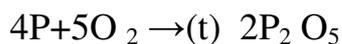
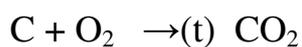
Получение

а) Способы получения в лаборатории.



Химические свойства

При нормальных условиях кислород в чистом виде и в составе воздуха химически неактивен. Однако, при нагревании его активность резко возрастает. При высокой температуре кислород вступает в реакцию со многими простыми веществами.



70. Получение и свойства серы

Сера распространена в природе как в свободном состоянии, так и в виде соединений.

FeS_2 – железный колчедан, пирит.

ZnS – сульфид цинка или сфалерит.

PbS – сульфид свинца (II) или свинцовый блеск.

Cu_2S – сульфид меди (I) или медный блеск (халькозин)

Получение

а) В промышленности

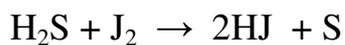
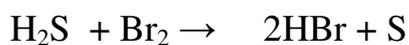
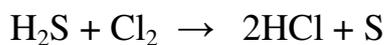
В свободном состоянии серу в промышленности получают добычей из природных месторождений с помощью перегретого водяного пара (метод Фраша).

б) В лаборатории

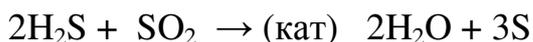
1. Разложением пирита при нагревании :



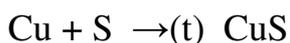
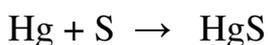
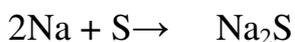
2. Взаимодействием с галогенами:



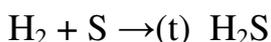
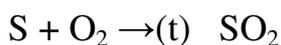
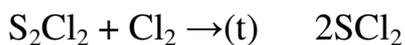
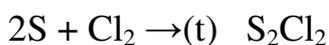
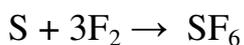
3.Окислением H₂S посредством SO₂



Сера взаимодействует со всеми металлами , кроме Au, Pt и Ir. С натрием, калием и ртутью сера взаимодействует при обычных условиях , с остальными металлами при нагревании .



Сера непосредственно взаимодействует с неметаллами , кроме йода и инертных газов. Она взаимодействует с фтором при обычных условиях.



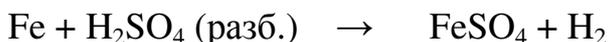
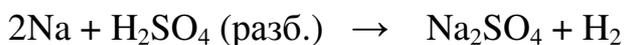
71.Кислоты серы. Их свойства.

Сера имеет следующие 3 кислоты : серная, сернистая , и сероводородная.

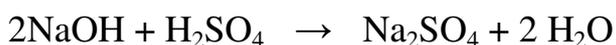
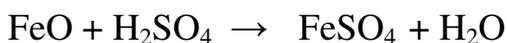
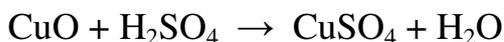
Среди них большое практическое значение имеет серная кислота.

Разбавленная серная кислота обладает общими свойствами , характерными для всех минеральных кислот.

1.Взаимодействие с металлами , расположенными в ряду активности левее водорода с выделением водорода.



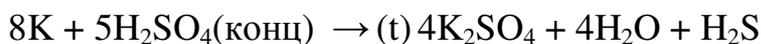
2.Взаимодействует с основными , смешанными , амфотерными оксидами и основаниями с образованием соли и воды.



3. В ряду активности кислот серная кислота самая сильная , поэтому может вытеснять другие кислоты из их солей.



4. При взаимодействии концентрированной H_2SO_4 с активными металлами (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba) выделяется H_2S



72. Водород и перекись водорода. Вода.

Водород 1-й элемент периодической системы. Атом водорода имеет 1 протон(p) , заряд ядра +1. Водород имеет 3 изотопа:

^1_1H -протий (в ядре имеет 1 протон)

^2_1H - дейтерий (или ^2D) (в ядре имеет 1p и 1n)

^3_1H - тритий (или ^3T) (в ядре 1p и 2n).

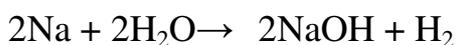
Все три изотопа встречаются в природе точка . Протий самый распространенный изотоп. Относительная атомная масса водорода приблизительно равна массе протия $A_r(\text{H})= 1,008$.

Способы получения

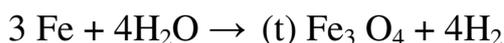
1. Электролизом воды.

2. Взаимодействием металлов (за исключением Cu, Hg, Ag, Au, Pt) с кислотами HNO_3 , кроме и концентрированного раствора H_2SO_4
 $\text{Ca} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$

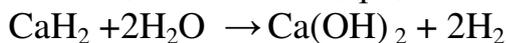
3. Взаимодействие активных металлов (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba и т.д) с водой.



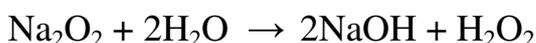
4. Взаимодействием малоактивных металлов с водой при высокой температуре. При этом образуются оксиды металлов. Металлы Cu , Hg, Ag, Pt, Au с водой не взаимодействуют.



5. Взаимодействием гидридов металлов с водой .

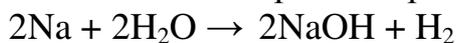


Перекись водорода :

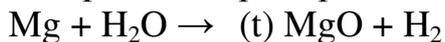


Химические свойства воды

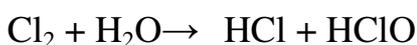
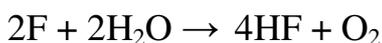
1. Взаимодействие металлов с водой. Вода взаимодействует со всеми металлами, кроме Cu, Hg, Ag, Pt, Au. При взаимодействии активных металлов (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, и т.д.) с водой при нормальных условиях выделяется водород и образуется щелочи.



Малоактивные металлы взаимодействуют с водой при высокой температуре с образованием оксида этого металла и выделением водорода. Например,



2. Взаимодействие воды с неметаллами



H_2 , O_2 , N_2 и инертные газы с водой не взаимодействуют.

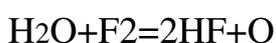
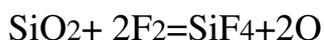
73. Элементы основной подгруппы VII группы.

К галогенам относятся F, Cl, Br, I, и At.

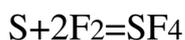
Фтор. F имеет один непарный электрон и этим обуславливается его сходство с водородом. Однако различие в общем числе валентных электронов и орбиталей предопределяет значительное отличие этих элементов друг от друга.

С.О. фтора, как самого электроотрицательного элемента (4,0), принимается равной-1. Максимальная валентность F, согласно методу валентных связей, как и у других элементов 2-го периода, равна четырём.

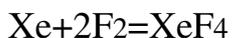
Из минералов наибольшее значение имеют CaF_2 - плавиковый шпат (флюрит), Na_3AlF_6 – криолиты $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ - фторапатит. В природе встречается только один изотоп ^{19}F . F в обычных условиях светло желтый газ, $t_{\text{пл}} = -223$, $t_{\text{кип}} = -187^\circ\text{C}$ F исключительно активен химически - он сильнейший окислитель. В атмосфере фтора горят такие стойкие вещества, как стекло (в виде ваты), вода



С серой и фосфором он взаимодействует даже при t° -е жидкого воздуха (-190°C)



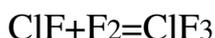
F окисляет некоторые так называемые инертные газы:



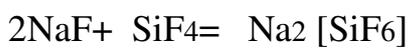
Непосредственно фтор не реагирует лишь с гелием, неоном и аргоном. Ni устойчив действию фтора за счет образования защитной плёнки NiF₂. Многие фториды с.о. металлов получают действием р-ра HF не оксиды, карбонаты и пр., напр.



Фториды неметаллов и металлов в высших с.о. получают фторированием простых веществ или низших фторидов. Напр.:



По химической природе ионные фториды яв-ся основными соединениями, а ковалентные фториды - кислотными. Так в реакции

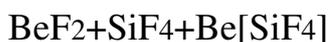
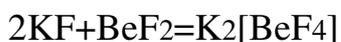


Основной кислотный гексафторсиликат натрия

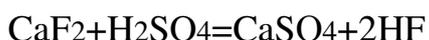
Основные фториды при гидролизе создают щелочную среду, а кислотные фториды-кислотную



Лифотерные фториды взаимодействуют как с основными, так и с кислотными фторидами



Фторид водорода получают действием серной кислоты на флюорей



74.Получение и свойства хлора.

Хлор. Атом хлора имеет один неспаренный электрон, тем и предопределяется его сходство с фтором и водородом. Наличие же свободных 3d- орбиталей

существенно отличает его от других. Как и других р-элементов 3-го периода, максимальное координатное число хлора равно шести.

Для хлора характерно с.о.-1. В соединениях же более отрицательным фтором, кислородом и азотом он проявляет положительные с.о. Особо разнообразны соединения Cl-а с O в которых с.с. хлора равны +1,+3,+5,+7, а так же +4,+6.

Наиболее важными минералами являются NaCl- каменная соль, NaCl·KCl – сильвинит, KCl·MgCl₂·6H₂O-карналлит. В огромном колтчестве хлориды содержатся в морской воде, входят составной частью во все живые организмы и др.

В природных соединениях Cl находится в виде изотопов ³⁵Cl(75?53%) и ³⁷Cl(24,47%). Кроме того, искусственно получены его ралиоакт. Изотопы ³³Cl, ³⁴Cl, ³⁶Cl, ³⁸Cl и ³⁹Cl.

Молекула хлора подобна молекулам H₂ и F двухатомна-Cl₂.

В обычных условиях хлор Cl-газ желто-зелёного цвета, tпл=-101°C, tкип=-34,2°C. 1 объём воды растворяет около 2 объёмов хлора.

Хлор-активный окислитель. Он весьма энергично реагирует с металлами и большинством неметаллов(за исключением O₂, N₂ и инертных газов), легко окисляет многие соединения. Восстановительные свойства проявляет лишь при взаимодействии с фтором. Вступает в реакции диспропорционирование.



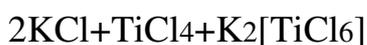
Получают свободный хлор окислением хлоридов. В технике хлор получают электролизом NaCl-а, в лаборатории- химическим окислением концентрированной соляной кислоты.



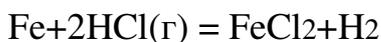
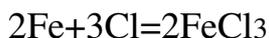
Ионные хлориды проявляют основные свойства, ковалентные-кислотные. Основные хлориды гидролизу практически не подвергаются, а кислотные(хлорангидриды) гидролизуются полностью и необратимо с образованием кислот:



Хлориды разного типа взаимодействуют между собой



Хлориды получают хлорированием простых веществ хлором или сухим хлоридом водорода.



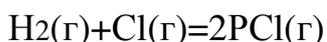
Взаимодействием оксидов с хлоридами (часто с CCl_4) либо с хлором в присутствии угля:



Большое применение в технике имеет хлорид водорода(хлористый водород) HCl .

75. Кислоты хлора и их свойства.

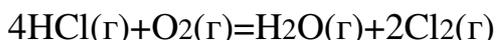
HCl -бесцветный газ. $t_{\text{кип}}=85^\circ\text{C}$. Получается из простых веществ



Чтобы реакция протекала без взрыва H_2 и Cl_2 смешивают в момент взаимодействия.

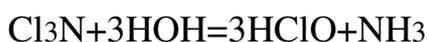
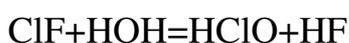
1 объем H_2O при 20°C поглощает около 450 объемов HCl . Водный раствор HCl - сильная кислота, называется соляной.

При нагревании HCl окисляется кислородом(катализатор- CuCl)



Соединения хлора(1). С.о. хлора+1 проявляется во фториде ClF , оксиде Cl_2O и нитриде Cl_3N , а также в соответствующих им анионах $[\text{ClF}_2]^-$, $[\text{ClO}]^-$ и $[\text{ClN}]^-$. Относительно устойчив лишь ClF , Cl_3N и Cl_2O неустойчивы. Cl_2O распадается со взрывом на Cl_2 и O_2 при небольшом нагревании.

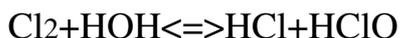
Кислотный характер бинарных соединений хлора(т) видно их отношением к воде:



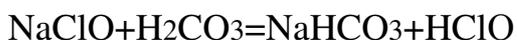
Из производных оксохлорат(т) –аниона[ClO], называемых гипохлоратами, относительно устойчивы соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Гипохлориты этих элементов- соли р-римые в воде. Их получают пропуская хлор в холодный р-р щелочей:



Оксохлорат (т) водорода HClO неустойчив и известен только в разбавленных р-рах хлорноватая кислота.



HClO слабая кислота ($K_{\text{конц}} = 4 \cdot 10^{-8}$) из р-ров гипохлоритов вытесняется угольной кислотой

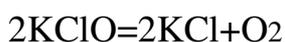


Производные хлора (1)-силиные окислители. Особенно агрессивен ClF.

Гипохлориты склонны к реакциям диспропорционирования



Очень легко (особенно в прис. кат-ров) оксохлораты(1) различаются с выделением кислорода



Наиболее практический интерес имеет гипохлорид кальция Ca(ClO)₂



Соединения хлора(III). С.о. хлора +3 проявляется в трифториде ClF₃ и тетрафтора хлорат (III)- анионе [ClF₄], а также в зюксохлорат(III) –анионе [ClO₂]⁻:

Оксиды хлора (III) неизвестен. Производные ClO₂ в свободном состоянии не получен. Даже в водном р-ре HClO₂ быстро разлагается. Р-р HClO₂ представляет собой кислоту средней силы ($K_{\text{конц}} = 1 \cdot 10^{-2}$) называемой хлористой.

При нагревании хлориты диспропорционируют:



и разлагаются с выделением кислорода



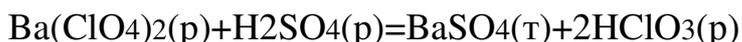
Соединения хлора(v). Из соединений в которых Cl проявляет с.о. +5 известны пентофторид ClF_5 , диоксофторид ClO_2F и производные $[\text{ClO}_3]^-$ - триоксид хлорат (v)-и $[\text{ClO}_3\text{F}]^-$ - триоксофторхлорат(v).

Производные $[\text{ClO}_3]^-$ называют хлоратами. Из последних наибольшее практическое значение имеет KClO_3 (бертолетова соль); его получают пропусканием хлора через горячий р-р KOH .



Или электролизом горячего р-ра KCl . Поскольку KClO_3 мало р-рим в воде, его отделяют от KCl охлаждением р-ра.

HClO_3 - сильная кислота, называемая хлорноватой. Её обычно получают обменной реакцией:

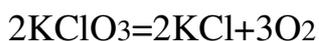


Смесь HClO_3 и HCl - сильный окислитель типа царской водки.

При нагревании хлораты диспропорционируют:



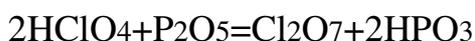
а в присутствии катализатора распадаются, выделяя O_2



Соединения хлора (VII). Высшая степень окисления хлора +7 проявляется в его оксиде, ряде оксофторидов и отвечающих им анионных комплексах:

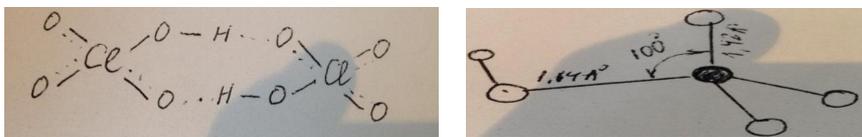


Cl_2O_7 - хлорный ангидрид - бесцветная жидкость (т.кип=83°C). Получается при нагревании смеси оксохлората(VII) водорода и оксида фосфора(V)



Cl_2O_7 относительно устойчив, но при нагревании выше 120° разлагается со взрывом.

Тетраоксахлораты(VII)(не удачно называемые ещё перхлоратами) весьма многочисленны. Большинство их хорошо р-римы в воде. Тетраоксахлорат водорода HClO₄- бесцветная жидкость (tкип= 110°C), способная взрываться. В жидком HClO₄ молекулы димеризованы за счет водородной связи:



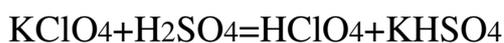
Строение молекулы HClO₄



HClO₄ хорошо р-рим в воде. Р-р является хлорной кислотой.

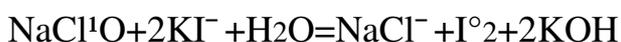
Хлорная кислота наиболее сильная кислота из всех известных.

Её получают действием концентрированной H₂SO₄ на KClO₄



Вследствии повышения устойчивости в ряду ClO⁻ -> ClO₂⁻ -> ClO₃⁻ -> ClO₄⁻

Уменьшается окислительная активность. Так, гипохлориты вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие в любой среде:



В р-рах хлораты окисляют только в сильно кислой среде



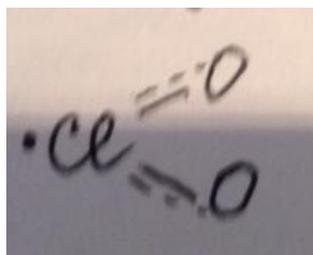
NaClO₃+KI+H₂O->реакция не идёт

Окислительная же способность иона ClO₄⁻ в р-рах практически не проявляется.

По мере увеличения с.о. хлора в ряду HClO-HClO₂-HClO₃-HClO₄ сила к-т возрастает.

Соединения хлора(IV) и хлора(VI). В качестве соединений, в которых хлор проявляет с.о. +4 и +6, можно рассматривать ClO₂ и ClO₃

В обычных условиях диоксидхлора- зеленовато-желтый газ(tкип=9,9°C) с резким запахом. Молекула ClO₂ имеет форму(<OClO=118°)



Молекула парамагнитна, так как имеет нечетное число электронов.

Тенденция к присоединению и потере электрона легче всего реализуется при самоокислении-самовосстановлении С в воздухе(в особенности в щелочных) р-рах



Триоксид хлора ClO_3 в обычных условиях-темно-красная маслообразная жидкость. Он энергично взаимодействует с водой, образуя две кислоты, поэтому его можно как смешанный ангидрид хлорноватой и хлорной кислот



При соприкосновении с органическими веществами ClO_3 взрывает.