

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).

Бор. Электронная конфигурация невозбуждённого атома бора($B-1s^2 2s^2 2p^1$). Как и углерод, в устойчивых соединениях бор четырёхвалентен. Бор напоминает кремний(диагональное сходство в периодической системе). У бора обычно $s.o.=+3$. Отрицательные $s.o.$ бор проявляет редко; с металлами В обычно образует нестехиометрические соединения. В имеет 2 изотопа $^{10}B(19.57\%)$ и $^{11}B(80.43\%)$. Основными минералами являются бораты: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ -бура; $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ - кернит; H_3BO_3 -сассолин.

Относительно невысокое содержание бора в природе, не отвечающее его малому порядковому номеру, объясняется лёгкостью взаимодействия его ядер с нейтронами.

Способность бора поглощать нейтроны определяет важную роль боросодержащих материалов в ядерной энергетике, как замедлителей ядерных процессов и в качестве биологической защиты.

Кристаллический бор- чёрного цвета, тугоплавкий ($t_{пл}=2300^{\circ}C$), диамагнитен, является полупроводником.

В обычных условиях бор, подобно кремнию, весьма инертен и непосредственно взаимодействует только со фтором. При температурах выше $400-700^{\circ}C$ окисляется кислородом, серой, хлором, выше $1200^{\circ}C$ даже с азотом. С водородом бор не взаимодействует. При сильном нагревании бор восстанавливает устойчивые оксиды:



С металлами бор образует бориды разного состава. Например: Nb_2B , Nb_3B_2 , NbB . Жаропрочные и жаростойкие бориды d- элементов (Cr, Zr, Ti, Nb, Ta) и их сплавы применяются для изготовления деталей реактивных двигателей.

В зависимости от числа σ -связей координационное число бора(III) равно 4 или 3, что соответствует sp^3 - или sp^2 - гибридизации его валентных орбиталей:

sp^3 тетраэдрическое BF_4^- , BH_4^-

sp^2 треугольное BCl_3 , BO_3^{3-}

На бор действуют лишь горячие концентрированная азотная и серная кислоты, а также царская водка, переводя его в H_3BO_3 . Щёлочи без окислителей на бор не действуют.

В относительно простых производных, атомы В и N имитируют структуру атома С, за счёт образования анионных и катионных комплексов, изоэлектронных соответствующим соединениям углерода. Например:

B C N

2s 2p 2s 2p 2s 2p BH-4, BF4-, B7H62- CH4, CF4, C2H6 NH4+, NF4+, N2H62+

Алюминий. Al, как и B, является p-элементом: 1s²2s²2p⁶3s²3p¹. 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 c.o=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 sp³d²- и реже sp³- гибридизации. Отсюда для Al наиболее характерны координационные числа 6 и 4.

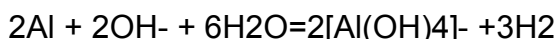
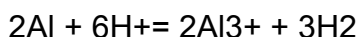
По распространённости на Земле Al занимает четвёртое место (после O, H, Se), состоит из одного стабильного изотопа ²⁷Al, основная масса сосредоточена в алюмосиликатах.

Из алюмосиликатов наиболее распространены полевые шпаты, как ортоклаз K[AlSi₃O₈], альбит Na[AlSi₃O₈] и анортит Ca[Al₂Si₂O₈]. Из

других минералов наибольшее промышленное значение имеют боксит- Al₂O₃·nH₂O и криолит Na₃AlF₆.

Al относится к числу химически активных металлов. Он сильный восстановитель (EAl³⁺/Al=-1.66В), уже при комнатной температуре взаимодействует с кислородом, хлором и бромом, при 800°C с азотом. Со фтором образует пассивную плёнку AlF₃.

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



При взаимодействии с кислородом воздуха Al покрывается тонкой плёнкой Al₂O₃, защищающей его от коррозии, поэтому он устойчив в атмосфере. Вследствии образования плёнки Al₂O₃ (пассивирование) Al устойчив в концентрированных растворах азотной и серной кислот.

Вследствии сочетания высокой прочности, пластичности, электрической проводимости и нетоксичности Al находит всё более широкое применение, в том числе для изготовления электрических проводов и конденсаторов, химической аппаратуры, посуды, фальги для фармацевтической и пищевой промышленности. Сплавы Al: дюралюминий (Al-94%, Cu-4%, Mg, Fe, Si и Mn по 0.5%) и силумин (Al-85-90%, Sr-10-14%, Na-0.1%) применяются, как конструкционные материалы в автомобильной, авиационной, космической, судостроительной и других отраслях промышленности. Al также входит в состав многих сплавов, как регулирующая добавка для повышения жаростойкости.

В природе встречается минерал корунд (□- Al₂O₃), обладающий высокой твёрдостью и, используемый, как абразивный материал. Природный или

синтезированный Al_2O_3 с примесями Cr(III) (рубин) или Fe(III) и Ti(IV) (сапфир) являются драгоценными камнями.

Атомное ядро состоит из протонов p и нейтронов n , называемых нуклонами. Особо высокая плотность ядерного вещества (около 10^{14} г/см^3) свидетельствует о чрезвычайно больших силах, которые удерживают нуклоны в ядре. Ядерные силы действуют только на очень малых расстояниях – порядка 10^{-15} м ($1 \times 10^{-15} \text{ м} = 1 \text{ ферми}$). Протон p – это частица, имеющая массу $1.672 \times 10^{-27} \text{ кг}$ ($1,0072760$) и положительный заряд $1,602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$. Нейтрон n – незаряженная частица массой $1,674 \times 10^{-27} \text{ кг}$ ($1,008665 \text{ а.е.м.}$). Предполагается, что квантами поля ядерных сил являются - мезоны (элементарные частицы с массой покоя, равной 270 массам электрона с зарядами $+$, $-$, 0). В ядре происходит постоянное взаимопревращение $\text{протон} \rightleftharpoons \text{нейтрон}$ за счет обмена - мезонами между нуклонами. Один нуклон испускает - мезон, другой – поглощает: $n + p \rightleftharpoons p + \pi^-$, $p + n \rightleftharpoons n + \pi^+$, $p + p \rightleftharpoons p + p + \pi^0$, $n + n \rightleftharpoons n + n + \pi^0$. Свойства ядра определяются в основном его составом – числом протонов и нейтронов. Как известно, число протонов в ядре характеризует его заряд и принадлежность атома данному химическому элементу. Другой важной характеристикой ядра является массовое число A , которое равно общему числу протонов Z и нейтронов N , входящих в состав ядра: $A = Z + N$. Атомы с различным числом протонов (Z) и нейтронов (N), но с одинаковым числом нуклонов (A), называются изобарами: ^{40}Ar ($18p$; $22n$); ^{40}K ($19p$; $21n$); ^{40}Ca ($20p$; $20n$). Атомы с одинаковым числом протонов (Z) называются изотопами: ^{40}Ca ($20p$; $20n$); ^{42}Ca ($20p$; $22n$); ^{43}Ca ($20p$; $23n$). Атомы с одинаковым числом нейтронов (N) называются изотонами: ^{136}Xe ($54p$; $82n$); ^{138}Ba ($56p$; $82n$); ^{139}La ($57p$; $82n$). Сопоставление показывает, что масса ядра всегда меньше арифметической суммы масс протонов и нейтронов, входящих в его состав. Разность между этими величинами называется дефектом массы. Так, масса ядра изотопа гелия He ($2p$; $2n$) равна $4,001506 \text{ а.е.м.}$, тогда как сумма масс двух протонов и двух нейтронов составляет $4,031882 \text{ а.е.м.}$ ($2 \times 1,007276 + 2 \times 1,008665$), т.е. дефект массы равен $0,0304 \text{ а.е.м.}$. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна: где E – энергия; m – масса; c – скорость света. Согласно этому уравнению, уменьшение массы на $0,0304 \text{ а.е.м.}$ при образовании ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов соответствует выделению энергии $4,52 \times 10^{-12} \text{ Дж}$ или $2,72 \times 10^9 \text{ кДж/моль}$ ядер гелия. Соответственно средняя энергия связи в ядре гелия на моль нуклонов составляет $6,8 \times 10^8 \text{ кДж}$, т.е. в миллионы раз превышает энергию связи атомов в молекулах. В последние десятилетия установлено, что нуклоны состоят из элементарных частиц, называемых кварками. К настоящему времени насчитывается уже 18 типов кварков. Естественная радиоактивность. Многие ядра атомов неустойчивы и могут самопроизвольно превращаться в другие ядра. Явление самопроизвольного распада ядер природных элементов получило название естественной радиоактивности. Естественная радиоактивность открыта французскими физиками А. Беккерелем (1891), М. Кюри и П. Кюри (1898). К основным типам

самопроизвольных ядерных процессов относятся α - β – распады и спонтанное деление. При α –распаде ядро испускает α – частицы (ядро гелия) с массовым числом 4, и положительным зарядом 2, что приводит к образованию изотопа элемента с зарядом ядра на две единицы меньше исходного. Выделение α – частиц характерно для большинства элементов с массовыми числами, превышающими 208, например для изотопа урана: $^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th} + ^4\text{He}$ При β -распаде происходит испускание ядром электрона e^- или позитрона e^+ или захват ядром электрона с одного из ближайших к ядру энергетических уровней. При этом нейтрон превращается в протон или протон- в нейтрон. β -распад сопровождается выделением заряженных частиц нейтрино (ν) или антинейтрино ($\bar{\nu}$). При электронном β -распаде излучается электрон и антинейтрино $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$; $^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po} + e^- + \bar{\nu}$ При позитронном β -распаде испускаются позитрон и нейтрино $p \rightarrow n + e^+ + \nu$; Напр: $^{11}\text{C} \rightarrow ^{11}\text{B} + e^+ + \nu$ При электронном захвате ядро захватывает электрон с ближайшего уровня и испускает нейтрино. $p + e^- \rightarrow n + \nu$; Напр: $^{72}\text{Se} + e^- \rightarrow ^{72}\text{As} + \nu$ При β -распаде массовое число ядер не изменяется. При β -распаде возникают атомы новых элементов, смещенных на одно место от исходного элемента к концу периодической системы (для электронного β -распада) или к ее началу (для позитронного β -распада или электронного захвата). Спонтанным делением называется самопроизвольный распад ядер тяжелых элементов на два (реже на три, четыре) ядра атомов элементов, находящихся в середине периодической системы. Спонтанное деление сопровождается излучением нейтронов. Спонтанному делению подвергаются ядра атомов урана (^{232}U , ^{235}U , ^{238}U), тория (^{230}Th и ^{232}Th) и др. Напр: $^{232}\text{U} \rightarrow ^{138}\text{Ba} + ^{86}\text{Kr} + 8n$ Для характеристики скорости распада радиоактивных веществ используют величину, называемую периодом полураспада. Периоды полураспада радиоактивных изотопов лежат в очень широких пределах. Так, $t_{1/2} ^{232}\text{Th} = 1,39 \times 10^{10}$ лет, ^{226}Ra - 1617 лет, ^{210}Po - 138,4 дня, ^{212}Po - $3,4 \times 10^{-7}$ сек. Все элементы, находящиеся в периодической системе элементов после висмута, радиоактивны. Ядерные реакции. Процессы взаимодействия ядер одних элементов с ядрами других элементов или с элементарными частицами, при которых образуются ядра новых элементов, называются ядерными реакциями. Чаще всего ядерные реакции представляют собой взаимодействие ядер с частицами сравнительно небольшой массы (α -частицами, протонами, нейтронами и т.д.). Для осуществления ядерных реакций необходимо сообщить частицам высокую энергию (порядка Мэв). Первую ядерную реакцию в лаборатории осуществил Э. Резерфорд (1917) $^{14}\text{N} + ^4\text{He} \rightarrow ^{17}\text{O} + p$ Ядерные реакции тоже бывают: замещения $^{10}\text{B} + \alpha \rightarrow ^{10}\text{C} + p$, реакции присоединения $^{27}\text{Al} + n \rightarrow ^{28}\text{Al} + \gamma$. Явление самопроизвольного распада искусственно полученных ядер называют искусственной радиоактивностью, которое открыли в 1933 году Ирен и Фредерик Жолио-Кюри, осуществившие ядерную реакцию: $^{27}\text{Al} + ^4\text{He} \rightarrow n + ^{30}\text{P}$ Радиоизотоп фосфора-30 неустойчив и распадается с образованием устойчивого ядра кремния по уравнению реакции: $^{30}\text{P} \rightarrow ^{30}\text{Si} + e^+$

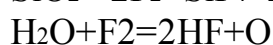
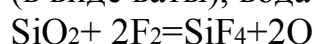
Галогены

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

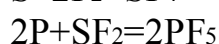
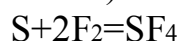
Фтор. F имеет один непарный электрон и этим обуславливается его сходство с водородом. Однако различие в общем числе валентных электронов и орбиталей предопределяет значительное отличие этих элементов друг от друга.

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.

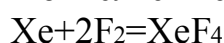
Из минералов наибольшее значение имеют CaF_2 - плавиковый шпат (флюрит), Na_3AlF_6 – криолиты $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ - фторапатит. В природе встречается только один изотоп ^{19}F . F в обычных условиях светло желтый газ, $t_{\text{пл}}=-223$, $t_{\text{кип}}=-187^\circ\text{C}$ F исключительно 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)



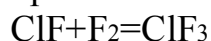
F окисляет некоторые так называемые инертные газы:



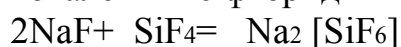
Непосредственно фтор не реагирует лишь с гелием, неоном и аргоном. Ni устойчив действию фтора за счет образования защитной плёнки NiF_2 . Многие фториды с.о. металлов получают действием р-ра HF не оксиды, карбонаты и пр., напр.



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

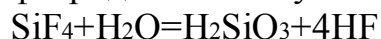


По химической природе ионные фториды яв-ся основными соединениями, а ковалентные фториды - кислотными. Так в реакции

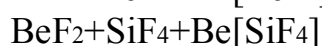
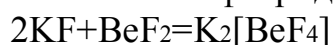


Основной кислотный гексафторсиликат натрия

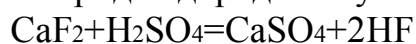
Основные фториды при гидролизе создают щелочную среду, а кислотные фториды-кислотную



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



Фторид водорода получают действием серной кислоты на флюорит



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 координационное 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.

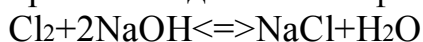
Наиболее важными минералами являются NaCl- каменная соль, NaCl·KCl – сильвинит, KCl·MgCl₂·6H₂O-карналлит. В огромном количестве хлориды содержатся в морской воде, входят составной частью во все живые организмы и др.

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

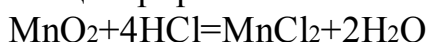
Молекула хлора подобна молекулам H₂ и F двухатомна-Cl₂.

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

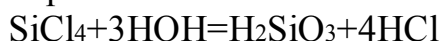
Хлор-активный окислитель. Он весьма энергично реагирует с металлами и большинством неметаллов(за исключением O₂, N₂ и инертных газов), легко окисляет многие соединения. Восстановительные свойства проявляет лишь при взаимодействии с фтором. Вступает в реакции диспропорционирования.



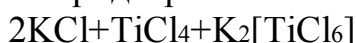
Получают свободный хлор окислением хлоридов. В технике хлор получают электролизом NaCl-а, в лаборатории- химическим окислением концентрированной соляной кислоты.



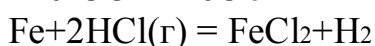
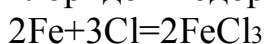
Ионные хлориды проявляют основные свойства, ковалентные-кислотные. Основные хлориды гидролизуются практически не подвергаются, а кислотные(хлорангидриды) гидролизуются полностью и необратимо с образованием кислот:



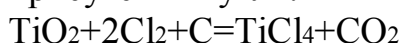
Хлориды разного типа взаимодействуют между собой



Хлориды получают хлорированием простых веществ хлором или сухим хлоридом водорода.

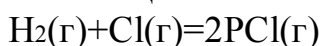


Взаимодействием оксидов с хлоридами (часто с CCl₄) либо с хлором в присутствии угля:



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

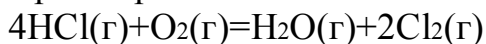
HCl-бесцветный газ. tкип=85°C. Получается из простых веществ



Чтобы реакция протекала без взрыва H₂ и Cl₂ смешивают в момент взаимодействия.

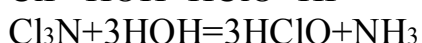
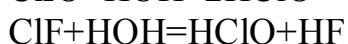
1 объем H₂O при 20°C поглощает около 450 объемов HCl. Водный раствор HCl- сильная кислота, называется соляной.

При нагревании HCl окисляется кислородом(катализатор-CuCl)



Соединения хлора(1). С.о. хлора+1 проявляется во фториде ClF, оксиде Cl₂O и нитриде Cl₃N, а также в соответствующих им анионах [ClF₂]⁻, [ClO]⁻ и [ClN]⁻². Относительно устойчив лишь ClF, Cl₃N и Cl₂O неустойчивы. Cl₂O распадается со взрывом на Cl₂ и O₂ при небольшом нагревании.

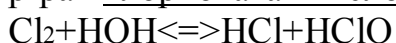
Кислотный характер бинарных соединений хлора(т) видно их отношением к воде:



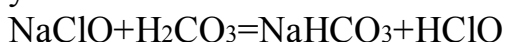
Из производных оксохлорат(т) –аниона[ClO], называемых гипохлоратами, относительно устойчивы соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Гипохлориты этих элементов- соли р-имые в воде. Их получают пропуская хлор в холодный р-р щелочей:



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



HClO слабая кислота (K_{конц}=4·10⁻⁸) из р-ров гипохлоритов вытесняется угольной кислотой

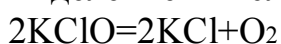


Производные хлора (1)-силиные окислители. Особенно агрессивен ClF.

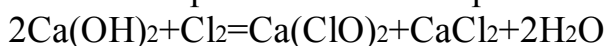
Гипохлориты склонны к реакциям диспропорционирования



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



Наиболее практический интерес имеет гипохлорат кальция Ca(ClO)₂



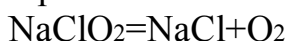
Соединения хлора(III). С.о. хлора +3 проявляется в трифториде ClF₃ и тетрафтора хлорат (III)- анионе [ClF₄]⁻, а также в зиксохлорат(III) –анионе [ClO₂]⁻:

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_{конц}=1·10⁻²) называемой хлористой.

При нагревании хлориты диспропорционируют:



и разлагаются с выделением кислорода



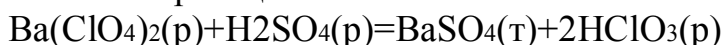
Соединения хлора(v). Из соединений в которых Cl проявляет с.о. +5 известны пентофторид ClF_5 , диоксофторид ClO_2F и производные $[\text{ClO}_3]^-$ - триоксид хлорат (v)-и $[\text{ClO}_3\text{F}]^-$ - триоксофторхлорат(v).

Производные $[\text{ClO}_3]^-$ называют хлоратами. Из последних наибольшее практическое значение имеет KClO_3 (бертолетова соль); его получают пропуская хлор 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:

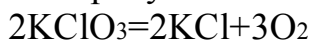


Смесь HClO_3 и HCl - сильный окислитель типа царской водки.

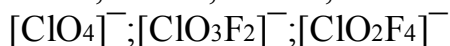
При нагревании хлораты диспропорционируют:



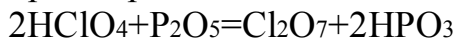
а в присутствии катализатора распадаются, выделяя O_2



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



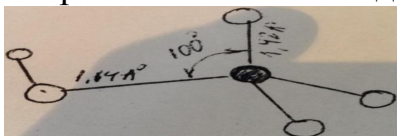
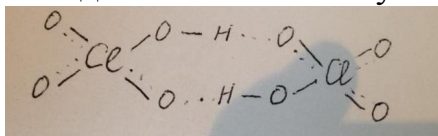
Cl_2O_7 - хлорный ангидрид- бесцветная жидкость ($t_{\text{кип}} = 83^\circ\text{C}$). Получается при нагревании смеси оксохлората(VII) водорода и оксида фосфора(V)



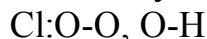
Cl_2O_7 относительно устойчив, но при нагревании выше 120° разлагается со взрывом.

Тетраоксахлораты(VII) (не удачно называемые ещё перхлоратами) весьма многочисленны. Большинство их хорошо р-римы в воде. Тетраоксахлорат водорода HClO_4 - бесцветная жидкость ($t_{\text{кип}} = 110^\circ\text{C}$), способная взрываться.

В жидком HClO_4 молекулы димеризованы за счет водородной связи:



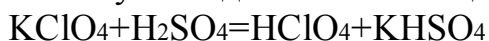
Строение молекулы HClO_4



HClO_4 хорошо р-рим в воде. Р-р является хлорной кислотой.

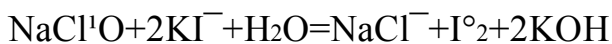
Хлорная кислота наиболее сильная кислота из всех известных.

Её получают действием концентрированной H_2SO_4 на KClO_4

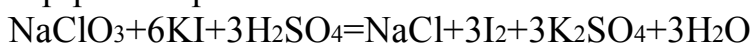


Вследствии повышения устойчивости в ряду $\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$

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



В р-рах хлораты окисляют только в сильно кислой среде



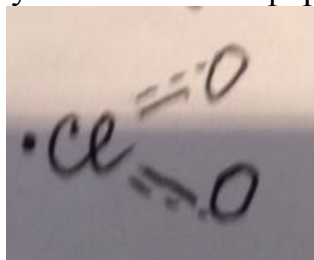
$\text{NaClO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ реакция не идёт

Окислительная же способность иона ClO_4^- в р-рах практически не проявляется.

По мере увеличения с.о. хлора в ряду $\text{HClO}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$ сила к-т возрастает.

Соединения хлора(IV) и хлора(VI). В качестве соединений, в которых хлор проявляет с.о. +4 и +6, можно рассматривать ClO_2 и ClO_3

В обычных условиях диоксидхлора- зеленовато-желтый газ($t_{\text{кип}}=9,9^\circ\text{C}$) с резким запахом. Молекула ClO_2 имеет форму($\angle\text{OClO}=118^\circ$)

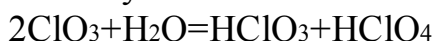


Молекула парамагнитна, так как имеет нечетное число электронов.

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 взрывает.

Железо. Чугун и сталь.

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 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4- шпатовый железняк FeCO_3 ; 5- пирит или железный колчедан FeS_2 .

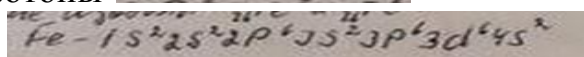
Пирит редко применяется в металлургии, так как чугун из него получается очень низкого качества из-за большого содержания серы. Тем не менее он является исходным сырьем для получения серной кислоты.

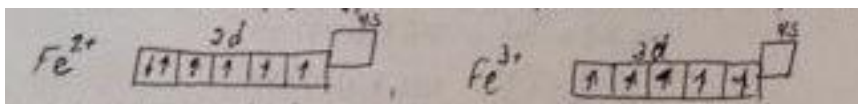
Физ.св. Fe- блестящий серебристо белый металл. Плотность = $7,87\text{г/см}^3$, $t_{\text{пл.}} = 1539^\circ\text{C}$. Обладает хорошей пластичностью. Железо хорошо намагничивается и размагничивается. Fe состоит из 4-х стабильных изотопов с массовыми числами 54, 56, 57 и 58.

Применяются радиоактивные изотопы



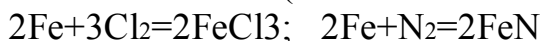
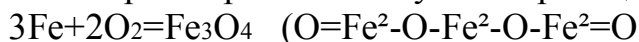
Хим.св. электронная структура



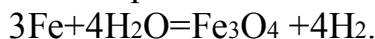


Fe- средне активный металл.

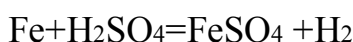
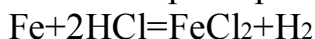
1. при нагревании вступает в реакцию с неметаллами



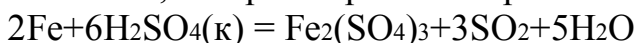
2. При 700°-900° Fe реагирует с парами воды:



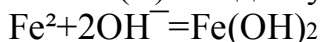
3. Хлорной разбавленной серной и азотной кислотой



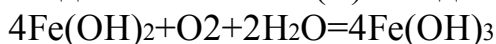
4. При обычных условиях Fe не вступает в реакцию с конц. HNO_3 и H_2SO_4 , но при нагревании протекают реакции:



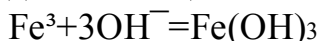
Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется при действии щелочей на соли железа(II) без доступа воздуха:



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)



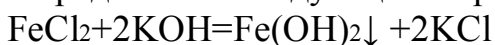
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – более слабое основание, чем гидроксид железа (II). Это объясняется тем, что у Fe^{2+} меньше заряда иона и больше его радиус, чем у Fe^{3+} , а значит Fe^{2+} слабее удерживает гидроксид ионы, т.е. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ более легко диссоциирует. Поэтому соли железа (II)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

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ обладает слабо выраженной амфотерностью. Он р-ряется в разбавленных кислотах и в концентрированных р-рах щелочей:

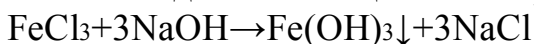


Определение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}

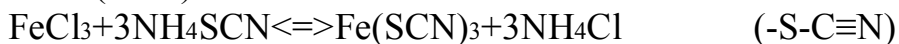
Fe^{3+} определяется следующими тремя способами



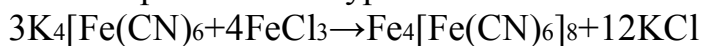
1. Взаимодействием щелочей образуется красно-бурый осадок



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



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

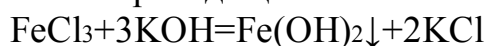


Желтая кровяная соль

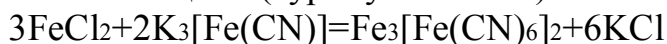
берлинская лазурь

Fe^{2+} определяется двумя способами

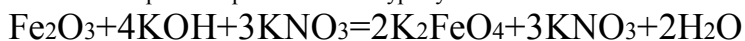
1. 1. Взаимодействием щелочей образуется красно-бурый осадок же переходящий на зелёный цвет



2. При взаимодействии красной кровяной соли образуется осадок тёмно-синего цвета(турнбулева синь)



Красная кровяная соль турнбулева соль



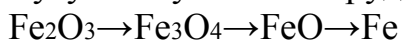
Выплавленные в Чугун содержит железа около 93%, углерода до 4.5%, кремния 0.5-2%, марганца 1-3%, фосфора 0.02-2.5%, фосфора 0.02-2.5% и серы 0.005-0.008%. чугун хрупок, не поддаётся ковке и прокатке. Различают два вида чугуна: серый и белый.

Серый чугун содержит углерод в виде графита.

Белый чугун содержит углерод главным образом в виде цементита Fe_3C .

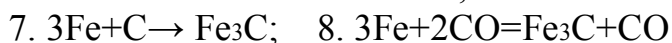
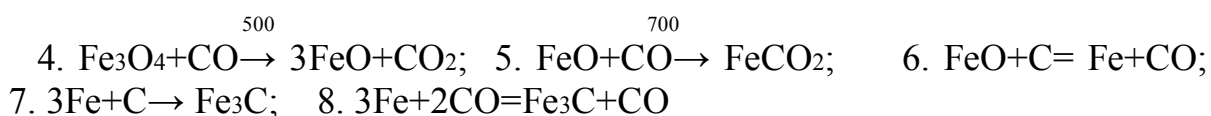
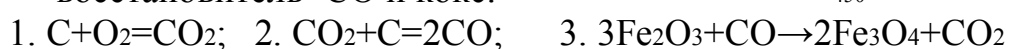
Весь белый чугун идёт на дальнейшую переработку стали.

Чугун получается от руды железа восстановлением его с CO



Первичное сырьё-руда(Fe_2O_3) флюс (CaCO_3 или SiO_2), кокс (C), восстановитель- CO и кокс.

450



Основные количественные законы химии.

1.Закон сохранения 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.

2.Закон постоянства состава вещества.

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 CO_2 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 называть 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.

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- $1/2 H_2SO_4$, фосфорной кислоты- $1/3 H_3PO_4$, хлорида алюминия- $1/3 AlCl_3$.

Моль эквивалентов содержит $6,022 \times 10^{23}$ эквивалентов. Соответственно закон эквивалентов можно сформулировать в следующем виде: моль эквивалентов одного вещества реагирует с одним молем эквивалентов другого вещества.

Например, в реакции - $1/3 Al + HCl = 1/3 AlCl_3 + 1/2 H_2$

Один моль эквивалентов алюминия ($1/3$ моль Al) реагирует с одним молем эквивалентов кислоты(1 моль HCl) с образованием одного моля эквивалентов

хлорида алюминия ($\frac{1}{3}$ моль $Al[Cl]_3$) и одного моля эквивалентов водорода ($\frac{1}{2}$ моль H_2).

Закон открыт Рихтером (1809)

4. 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 приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа.

Например, массовые соотношения C:O в оксидах CO_2 и CO 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 $\frac{1}{12}$ молярной массы углерода-12.

5. 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 H_2 и 1 объёма O_2 образуется 2 объёма водяного пара.

6. Закон Авогадро (1810 г)

В равных объёмах любых газов взятых при одинаковых условиях содержится одинаковое число структурных единиц.

Методы определения атомных и молекулярных масс.

1. Молекулярную и атомную массу газообразных веществ можно определить по относительным плотностям по водороду по воздуху:

$$m_1/m_2 = M_1/M_2 = D$$

$$M_1 = D M_2 \quad (M_1 = 2D_{H_2}; M_1 = 29D_{\text{воздуха}})$$

2. По методу С. Канницаро (1858 г). По этому методу сначала определяют молекулярную массу возможно большего числа газообразных или легколетучих соединений данного элемента. Затем, на основании данных анализа, вычисляют сколько атомных единиц массы приходится на долю этого элемента в молекуле каждого из взятых соединений наименьшее из полученных чисел и принимается за атомную массу.

Соедин. с углеродом

Соединение Молек. массы Содержание углерода %(масс) Масса углерода
соед. в одной молекуле а.е.м

Диоксид углерода 44 27,27 12

Оксид углерода(II) 28 42,86 12

Ацетилен 26 42,36 24

Бензол 78 42,36 72

Ацетон 58 62,07 86

Все другие массы углерода являются целыми числами, кратными 12; следовательно 12 и есть атомная масса углерода.

3. Французские учёные П. Дюлонг и А. Пити определили, что произведение удельной теплоёмкости простого вещества (в твёрдом состоянии) на молярную массу атомов соответствующего элемента приблизительно одинаково и примерно равно 26 Дж/мольК

$A \times C = 26$ A - атомная масса, C - удельная теплоёмкость

- 4.Правило изоморфизма($KClO_4, KMnO_4$) Митчерлик (немецкий 1819)
- 5.По расположению в периодической системе.
- 6.Современный точный физический метод масс-спектроскопия.

Периодическая система элементов Менделеева.

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 общепризнанным 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.

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.

У элементов второго периода формируется L-оболочка, заполняются s- и p-подоболочки. Формирующими электронами у первых двух элементов являются s-электроны, поэтому Li и Be относятся к s-элементам. Остальные шесть элементов периода входят в число p-элементов. У элемента Ne полностью заполнена 2p-подоболочка, обозначим его электронную конфигурацию как [Ne].

Третий период начинается с натрия ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) и заканчивается аргоном с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ [Ar]. Хотя в третьем уровне (оболочка M) имеется подоболочка 3d, которая остаётся незаполненной.

В четвертом периоде начинает формироваться следующая оболочка N(n=4) и период начинается с s-элемента калия, [Ar] $4s^1$. Это обусловлено тем, что энергия подуровня 4s несколько ниже, чем энергия подуровня 3d. В соответствии с правилом Клечковского (n+l) у 4s(4+0=4) ниже, чем у 3d(3+2=5). После заполнения 4s-подоболочки заполняется 3d-подоболочка. Элементы, начиная с Sc[Ar] $3d^1 4s^2$ до Zn[Ar] $3d^{10} 4s^2$, имеющие формирующие d-электроны, относятся к d-элементам. У хрома Cr[Ar] $3d^5 4s^1$ на 4s подоболочке остается один электрон, а на 3d - подоболочке вместо четырех, оказывается, пять d-электронов. Также явление получило название «провала» электрона с s- на d-подоболочку. Это обусловлено более низкой энергией конфигурации $3d^5 4s^2$ по сравнению с конфигурацией $3d^4 4s^2$. «Провал» электронов наблюдается и у других атомов, например у атомов Cu, Nb, Mo, Pt, Pd. Даже Pd $4s^{10} 5s^0$. четвертый период завершается формированием

подоболочки 4p у криптона $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$ или $[\text{Kr}]$. Всего в четвертом периоде 18 элементов.

Пятый период аналогичен четвертому. Он начинается с s-элемента рубидия $[\text{Kr}] 5s^1$ и заканчивается р-элементом ксеноном $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$ или $[\text{Xe}]$ включает в себя десять 4d-элементов от иттрия до кадмия. Всего в пятом периоде 18 элементов.

В шестом периоде, как и в пятом, после заполнения s-подоболочек начинается формирование d-подоболочки предвнешнего уровня у лантана. Однако у следующего элемента энергетически выгоднее формирование 4f-подоболочки по сравнению с 5d-подоболочкой. Поэтому после La следует 14 лантаноидов с формирующими f-электронами, т. е. f-элементов от цурия $\text{Ce}[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ до лутеция $\text{Lu}[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$. Затем продолжается заполнение остальных орбиталей в 5d-подоболочке и 6p-подоболочке. Период завершает радон $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$ или $[\text{Rn}]$. Таким образом период имеет 32 элемента: два s-элемента, шесть р-элементов, десять d-элементов, четырнадцать f-элементов.

Седьмой период начинается и продолжается аналогично шестому периоду, однако формирование его незавершенно. Он также имеет вставную декаду из d-элементов и четырнадцать 5f-элементов (актиноидов). К настоящему времени известно 109 элементов, в том числе семь 6d-элементов. Элементы, начиная с 105 номера пока не имеют официального названия.

Структура периодической системы.

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.

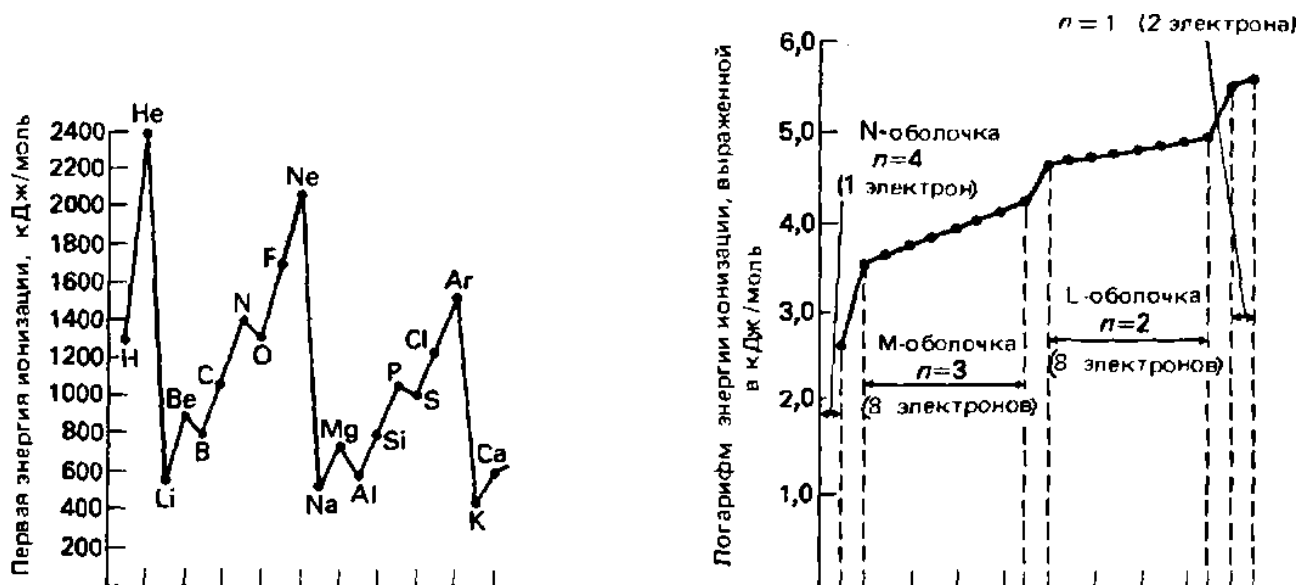
В системе имеется восемь групп, что соответствует максимальному числу электронов во внешних подолочках. Группы делятся на главные (основные) и побочные подгруппы. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). К главным подгруппам (подгруппа А) относятся подгруппы элементов второго периода: Li, Be, B, C, N, O, F и подгруппа благородных газов. К побочным подгруппам (подгруппам В) принадлежат d- и f-элементы. Первые шесть d-элементов (от Sc до Fe) начинаются соответствующие подгруппы от подгруппы III (Sc) до подгруппы VII (Fe). В подгруппу VII также включаются все элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) и их аналоги - платиновые металлы. Медь и ее аналоги, имеющие во внешней s-подоболочке по одному электрону, образуют первую побочную подгруппу, а цинк и его аналоги - вторую побочную подгруппу. Лантаноиды и актиноиды (f-элементы) находятся в III подгруппе в соответствии с особенностями их электронных конфигураций. В одной и той же группе

Периодические свойства элементов.

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. Энергию ионизации выражают либо в килоджоулях на моль (кДж/моль), либо в электронвольтах (эВ): $1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Для одного моля частиц $1\text{эВ} = 96,5$ кДж/моль. Энергия ионизации характеризует восстановительную способность элемента. Первая энергия ионизации определяется электронным строением элементов, и ее изменение имеет периодический характер. Ионизация возрастает по периоду. Наименьшие значения ионизации имеют щелочные элементы, находящиеся в начале периода; наибольшими значениями ионизации характеризуются благородные газы, находящиеся в конце периода. Пики на кривой зависимости энергии ионизации от порядкового номера элемента наблюдаются у элементов с законченной s-подоболочкой (Be, Mg) и d-подоболочкой (Zn, Cd, Hg), и p-подоболочкой, в АО которой находится по одному электрону (N, P, As). Минимуму на кривой наблюдаются элементы, имеющих на внешней подоболочке по одному электрону (щелочные металлы, B, Al, Ga, J).

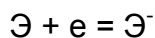
В одной и той же группе J несколько уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением размера атомов и расстояния внешних подоболочек от ядра.



Кроме первой энергии ионизации, элементы с многоэлектронными атомами могут характеризоваться второй J_2 , третьей J_3 и более высокой энергией ионизации, которые равны соответственно энергии отрыва молей электронов от молей ионов.

Э^+ , Э^{2+} и т.д. При этом $J < J_2 < J_3$. Особенно разное увеличение ионизации наблюдается при отрыве электронов из заполненной подоболочки.

Сродство к электрону. Энергетический эффект присоединения моля электронов к молю нейтральных атомов называется сродством к электрону. Например:



Сродство к электрону $\text{Э}_{\text{ср}}$ количественно выражается в кДж/моль или ЭВ. Сродство к электрону зависит от положения элемента в периодической системе. Наибольшие значения $\text{Э}_{\text{ср}}$ имеют галогены, кислород, сера. Наименьшие и даже отрицательные значения ее – элементы с электронной конфигурацией S^2 (He, Be, Mg, Zn) с полностью или наполовину заполненными p-подоболочками (Ne, Ar, Kr, N, P, As).

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):

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

Он ввел относительную шкалу электроотрицательности ЭО фтора равный четырем. ЭО элементов возрастает по периоду и несколько убывает в группах с возрастанием номера периода.

Наименьшие значения ЭО имеют s-элементы I подгруппы, наибольшие значения – p-элементы VII и VI групп.

- I. Li (1,0); Na(0,9); K(0,8); Rb(0,8); Cs(0,7);
- II. Be(1,5); Mg(1,2); Ca(1,8); Sr(1,0); Ba(0,9);
- VI. O(3,5); S(2,5); Se(2,4); Te(2,1); Po(2,0);
- VII. F(4,0); Cl(3,0); Br(2,1); I(2,8); At(2,3);

Атомные радиусы. Атомы не имеют строго определенных границ из-за корпусно-волнового характера электронов. Поэтому абсолютное значение радиуса атома определить невозможно. Можно условно принять за радиус атома теоретически рассчитанное значение расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности (орбитальный радиус атома) или половину расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллах (эффективные радиусы атомов). Наблюдается периодичность изменения атомных радиусов, особенно у s- и p-элементов. У d- и f-элементов кривая изменения радиусов атомов по периоду имеет более плавный характер. В одной и той же группе с увеличением номера периода атомные радиусы, как правило, возрастают в связи с увеличением числа электронных оболочек. Однако увеличение заряда ядра при этом оказывает противоположный

эффект, поэтому увеличение атомных радиусов с увеличением номера периода относительно невелико, а в некоторых случаях, например у р-элементов III группы значение орбитального радиуса у Al больше, чем у Ga.

Предмет химия.

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.

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 предоставляет современная химическая промышленность, поэтому можно понять важность изучения химии для любой специальности. В электротехнической промышленности, например, более 80% продукции выпускается применением полимерных материалов.

ТЕМА 9 : ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

Процессы взаимного превращения химической и электрической форме энергии называют электрохимическим процессом. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы: 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (гальванических элементах); 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды называются проводники, имеющие электронную проводимость (проводником 2-го рода) служит р-ры или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники 1-го рода) и находящийся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы система электроды соединяют друг с другом металлическим, называемым внешней цепью электрохимической системе.

К общим закономерностям электрохимических процессах относятся законы Фарадея, термодинамика и кинетика электрохимических процессов.

Закон Термодинамике. В 1833 г. английский ученый М. Фарадей открыл законы определяющие зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде. С учетом современной терминологии закон Фарадея можно записать следующем виде:

1 количество в-ва, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2 масса просачивавшихся на электродах вещества при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

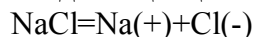
При превращении одного моля эквивалентов в-ва на электроде через него проходит 96500 Кл (А.с). Это величина называется постоянной Фарадея F . F можно рассчитать исходя из того, что один моль эквивалентом вещества несет $6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных зарядов (постоянная Авогадро), а элементарный заряд $= 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Отсюда $F = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96500$ Кл / (моль экв)

Электролиз

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

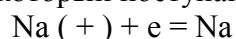
При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Ячейка для электролизе, называемая электролизом, состоит из электродов и электролита. Электрод на котором идет реакция восстановления (катод), у электролиза подключен к

отк. полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод) подключен + полюсу источника тока. Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия. При плавлении происходит термохимическая диссоциация соли.

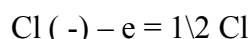


Если погрузит, в расплавленную соль 2 графитовых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будет протекать следующие реакции.

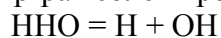
А) Восстановление ионов $\text{Na}(+)$ металлический натрия на $(-)$ -ом электроде, т.е. электроде, на который поступают электроны от внешнего источника тока



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



В водных 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: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$

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 стандартный электроды потенциалов восстанавливаются одновременно с ионами H^+

С увеличением pH потенциалов водородного электрода становится от $(-)$. При $\text{pH}=5$ $E^0 = -0.245$ в меньше чем солнца.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.

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

Коррозия приводит к большими потерям в результате разрушения 3 бопроводов, цистерм, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т.д. безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 15 процентов от ежегодного но выпуска. Однако во многих случаях косвенные убытки от коррозии могут значительно превышать прямы потери за счет растворения металла. Изучении коррозии разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеет большое значение.

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

Химическая коррозия характерна для сред не проводящих электрической ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенный взаимодействи металла с окислителем окружающей среды. По условиям протекает коррозии процесса различают: а) газовую коррозии – в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычного при высоким 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 растворах 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, изменением состава металла и др. Все методы защиты делят на : 1) легирование металлов, 2) защиту покрытиями, 3) элект.хим. защита ... элект.хим защита присоединением к защищаемой конструкции металла с более (-) значением электродного потенциала - протектора

СТРОЕНИЕ АТОМА

В 1897 году Томсон открыл электрон, а Маллкен 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.

КВАНТЫ И МОДЕЛЬ БОРА. 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 движутся 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.

Каждая орбита имеет номер $n(1,2,3,4\dots)$, который назвали главным квантовым числом. Бор вычислил радиусы орбит. Радиус первой орбиты был $5,29 \cdot 10^{-13}$ м, радиус других орбит был равен

$$r_n = n^2(5,29 \cdot 10^{-13})$$

Энергия электрона (Эб) зависела от значения главного квантового числа n .

$$E_n = -13,6(1/n^2)$$

$$1\text{эв} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж. Для одного моля частиц } 1\text{эв} = 96,5 \text{ кДж/моль}$$

Отрицательный знак энергии означает устойчивость системы, которая тем более устойчива, чем ниже ее энергия. Теория Бора позволила рассчитать энергию электронов, значения квантов энергии, испускаемых при переходе электрона с одного уровня на другой.

ДВОЙСТВЕННАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОНОВ. В 1905 году Эйнштейн предсказал, что любое излучение представляет собой поток квантов энергий, называемых фотонами. Из теории Эйнштейна следует, что свет имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу.

В 1924 году Луи де Бройль (Франция) выдвинул предположение, что электрон так же характеризуется корпускулярно-волновым дуализмом. Позднее это было подтверждено на опытах по дифракции на кристаллах. Де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны λ электрона или любой другой частицы с массой m и скоростью движения v .

$$\lambda = h/mv$$

Волны частиц материи де Бройль назвал материальными волнами. Они свойственны всем частицам или телам. Однако, как следует из уравнения, для макротел длина волны настолько мала, что в настоящее время не может быть обнаружена. Так для тела с массой 1000 кг, движущегося со скоростью 108 км/ч (30 м/с) $\lambda = 2,21 \cdot 10^{-38}$ м.

В 1926 году Эрвин Шредингер предложил уравнение, которое связывает волновую функцию φ с потенциальной энергией электрона U и его полной энергией E .

$$\nabla^2 \varphi + \frac{8\pi^2}{h^2} m(E-U)\varphi = 0$$

Здесь $V^2\varphi = \frac{\varphi\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\varphi\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\varphi\partial^2}{\partial z^2}$ - сумма вторых производных волновой функции φ по координатам x, y, z :

m - масса электрона,

h – постоянная планка

ОРБИТАЛЬ. В соответствии с квантово-механическими предметами невозможно точно определить энергию и положение электрона, поэтому в квантово-механической модели атом используют вероятностный подход для характеристики положения электрона. Вероятность нахождения электрона в определенной области пространства описывается волновой функцией φ , которая характеризует амплитуды волны, как функцию координат электрона.

Орбиталью называется область пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона. Необходимо заметить, что понятие орбиталь существенно отличается от понятия орбита, которая в теории Бора означала путь электрона вокруг ядра. Орбиталь характеризует вероятность нахождения электрона в определенном пространстве вокруг ядра атома орбиталь ограничена в трехмерном пространстве поверхностями в той или иной форме. Величина в области пространства, которую занимает орбиталь, обычно такова, чтобы вероятность нахождения электрона внутри ее составляла не менее 95 %.

Так как электрон несет отрицательный заряд, то его орбиталь представляет собой определенное распределение заряда, которое получило название электронного облака.

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

ГЛАВНОЕ квантовое число n 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.

Электроны с $L=3$ называются f- электронами. Форма их орбиталей еще сложнее. В одной и той же оболочке (уровне) энергия подуровня возрастает в ряды:

$$E_s < E_p < E_d < E_f$$

В первом уровне ($n=1$) может быть одно (s), во второй ($n=2$)-две (s,p), в третьей ($n=3$)- три (s,p,d), в четвертой ($n=4$)- четыре (s,p,d,f) – подуровни.

МАГНИТНОЕ квантовое число. m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве. В отсутствии внешнего магнитного поля все орбитали одного подуровня имеют одинаковое значение энергии. Под взаимодействием 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 s($l=0$) 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 А $\square$, для p – подоболочки – три АО $\square \square \square$, для d- подоболочки – пять АО $\square \square \square \square \square$, 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 .

СТРОЕНИЕ МНОГО ЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ.

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 много электронных 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.

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.

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d, 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < 7s$ 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 .

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 $\downarrow\uparrow$

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.

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов.

При погружение любого металла в р-р электролита на границе раздела металл р/ р возникает разность потенциалов называется электродным потенциалом. Потенциал каждого электрода зависит от природы металла концентрации его ионов в р-р и температуры. Для некоторых металлов ряд стандартных электродных потенциалов приведем в таблице 1.

Непосредственно измерить потенциал отдельного электрода не представляется. Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов

Окислительная Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Fe Ni Sn Pb 2H Ca Hg Ag Pt Au Форма

Восстановленная Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb 2H Cu Hg Ag Pt Au

Форма Водородного электрода потенциал которого условно принимают за

ноль при всех значениях температуры. Водородный электрод состоит из

платиновой пластинки. Покрытой платиновой чернью (электрически

осажденной платиной) которая погружена в р-р серной кислоты с

концентрацией ионов водорода равной 1 моль/л и омывается струей

газообразного водорода под давлением в 101,325 кПа при 25 градусах.

Молекулярный водород проходит через р-р растворяется и подходит к

поверхности пластин. На поверхности пластины происходит распад молекул

водорода на атомы и их адсорбция. Адсорбированные атомы водорода надс

ионизируются: $\text{Надс} \rightarrow \text{e}^- + \text{H}^+$ А ионы водорода принимая электроны

переходят в адсорбированное состояние: $\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Надс}$ Более полно

равновесие в водородном электроде выражается схемой $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Надс} =$

H_2 Среднюю часть этого равновесия обычно опускают Если теперь пластинку

любого металла, погруженную в р-р его соли с концентрацией ионов металла

1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом то получается

гальванический элемент (электрохимическая цепь) электродвижную силу

(ЭДС) которого легко измерить. ЭДС и называется стандартным электродным

потенциалом данного электрода. Таким образом электродным потенциалом

называют ЭДС гальванического элемента которая составлена из

исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.

Электродный потенциал называют также окислительно-восстановительным

потенциалом. Стандартным электродным потенциал системы $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

обозначается $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ системы $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$

Гальванические элементы. Рассмотрим систему в которой два электрода

находятся в растворах собственных ионов. Примером может служить

гальванический элемент Даниэля-Якоби. Он состоит из медной пластины погруженной в р-р CuSO_4 и цинковой пластины погруженной в р-р ZnSO_4 . Для предотвращения прямого взаимодействия и восстановления электроды отделены друг от друга пористой перегородкой. На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие: $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$. Поэтому возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение чем потенциал медного электрода поэтому при замыкании внешней цепи т.е. соединении цинка с медью металлическим проводником электроны будут переходить от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо поэтому в р-р передет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разряд ионов меди. Таким образом при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор пока не выравняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк (или не высадится на медном электроде вся медь). Итак при работе элемента протекают следующие процессы. 1) реакция окисления цинка $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов электроды на которых идут процессы окисления называют анодами. 2) Реакция восстановления ионов меди $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ Процессы восстановления в электрохимии получили названия катодных процессов а электроды на которых идут процессы восстановления называют катодами. 3) Движение электронов во внешней цепи 4) Движение ионов в растворе: анионов к аноду, катионов к катоду. Движение ионов в р-р замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции получаем $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента т.е. электрический ток поэтому суммарная химическая реакция протекающая в гальваническом элементе называется токообразующей. При схематической записи заменяющей рисунок гальванического элемента границу раздела между проводником 1го рода проводником 2го рода обозначают одной вертикальной чертой а границу раздела между проводниками 2го рода двумя чертами. Схема элемента Даниэля-Якоби напр записывается в виде $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ Для упрощения в таких схемах обычно опускается внешняя цепь. Как видно в гальваническом элементе идет химическая реакция а во внешней цепи элемента протекает электрический ток т.е. в гальваническом элементе происходит превращение

химической энергии в электрическую. При помощи гальванического элемента можно совершить электрическую работу за счет энергии химической реакции.

Общее сведение о металлах. Сплавы. Распространенность металлов литосфере (на глубине до 16 км) 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 – Fe Mn Cr и их сплавы 2) Цветные металлы – Al Mg Ca Cu Pb Sn Zn 3) Редкие металлы – Li Be V Mo W 4) Ценные металлы – Pt Au Ag Os Pd

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 совместным 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 3 раза выше чем у меди и в 2 раза по сравнению с цинком. В технике применяется свыше 500 сплавов. Представляется 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 Bi Sn Pb
5. Ценные и редкие сплавы. Основные компоненты Ag Au Pt
6. Твердый сплав. Основной компонент W
7. Теплоустойчивый сплав. Основной компонент W Re Ta

Некоторые расплавленные металлы при смешивании взаимодействуют друг с другом образуя химическое соединения- интерметаллиды. Например соединения образуют медь и цинк ($CuZn, CuZn_2, Cu_2Zn_3$), кальций и сурьма (Ca_2Sb_3)

б. Дисперсные системы. Растворы. Многие вещества могут находиться одновременно в различных агрегатных состояниях (например вода-пар-лед) образуя гетерогенную систему. Подобную систему могут образовывать также вещества разной природы т.е. смеси разных агрегатных состояний.

Микрогетерогенные системы в которых в одном веществе распределено в виде очень мелких частиц другое вещество называют дисперсным. Дисперсная среда бывает газовой жидкой и твердой. В различных агрегатных состояниях может находиться и диспергированное вещество. По степени дисперсности (т.е. величине частиц распределенного в среде вещества) дисперсные системы делятся на грубодисперсные с размерами частиц более 1 мкм и на тонкодисперсные системы с размерами частиц 1-0,1 мкм. Если же вещество диспергировано до размеров молекул ионов то возникает гомогенная система растворов. В химии наибольшее имеют значение растворы. Растворы это однозначно гомогенные системы состоящие из 2х или более компонентов и продуктов их взаимодействия. Компонентом агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. В случае же растворов образующихся при

смещивании газа с газом, жидкость с жидкостью, твердое с твердым под растворителем понимают компонент количество которого в растворе переобладает. Растворы бывают жидкими и твердыми. По растворимости в воде все вещества делятся на три группы. 1) Хорошо растворимые – если в 100г воды комнатной температуре растворяется более 10г вещества 2) Мало растворимые вещества – менее одного грамма 3) практически нерастворимые – менее 0,01 г вещества. Абсолютно не растворимых веществ не существует. С повышением температуры растворимость большинства твердых веществ увеличивается. Мера растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Очень часто растворимость выражают числом граммов вещества растворяющегося в 100г растворителя. Растворы бывают обычными насыщенными и перенасыщенными. При растворении многих веществ молекул их связывают с молекулами растворителя образуя особого рода соединения. Так называются сольваты. В частном случае когда растворителем является вода эти соединения называются гидратами а самый процесс их образует гидратизацию. Образование сольватов обуславливается полярностью молекул растворимого вещества вследствие которой они притягивают к себе полярные молекулы растворителя. Понятно что сольваты будут тем устойчивы чем более полярные те и другие молекулы. А так как из обычных растворителей небольшой полярностью обладает молекулы воды то наиболее устойчивы будут как гидраты. Предположение о существовании в водных растворах гидратов было высказано и обосновано Менделеевым который считал что процесс растворения является не только физическим но и химическим что вещества растворяющиеся в воде могут образовывать с ней различные соединения. Гидраты – довольно не стойкие соединения во многих случаях различаются уже при выпаривании растворов. Но иногда гидратная вода настолько прочно связана с молекулами растворенного вещества что при выпаривании лишнее последнее из раствора она входит в состав его кристаллов. Такие кристаллические образования в построении которых молекулы воды участвуют как самостоятельные единицы получили название кристаллогидратов а содержащиеся в них вода кристаллизационной водой. Особено легко образуются кристаллогидраты различных солей. Состав кристаллогидратов принято изображать формулами показывающими какое количество кристаллизационной воды содержат кристаллогидрат. Например кристаллогидрат серной кислоты меди содержат на одну моль CuSO_4 пять молей изображается формулой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кристаллогидрат сернокислого натрия формулой $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Прочность связи между веществом и кристаллизационной водой в отдельных кристаллогидратных весьма различна. Многие из них теряют кристаллизационную воду уже при комнатной темпер.

Концентрация растворов Отношение количества или массы вещества содержащегося в системе к объему или массе этой системы называются концентрацией. Известно несколько способов выражения концентрации

Молярная: концентрация вещества В, C_B -относительна количества вещества (в молях) содержащего в системе к объему этой системе. Единица измерения молярной концентрации моль/л Молярная доля вещества В X_B - относительное количество вещества данного компонента содержащего в системе к общему количеству вещества. Молярная доля может быть выражена в долях единицы процентах промиллях $X_B = x / (x + y)$ Где X-количество вещества Y-количество растворителя Объемная доля-отношение объема компонента содержащийся в системе к общему объему системы. Объемная доля может быть выражена в долях. В газовых смесях порционные давление компонента пропорционально их объемным долям. Массовая доля W_B отношение массы данного компонента содержащего в системе к общей массе этой системы. Массовая доля может быть выражена в долях единицы процентах промиллях Титр-количество растворенного вещества в граммах одной мл .е. раствора

Реакция ионного обмена. Согласно теорией электролитической диссоциации все реакции в водных р-рах электролитах является реакции между ионами. Они называются ионными реакциями а уравнение этих реакций ионными уравнениями. Они проще уравнений реакции записаны в молекулярном виде и имеют более общий характер. При составлении ионных уравнений реакции следует руководствоваться тем что вещества малодиссоциированные малорастворимые и газообразные записываются в молекулярной форме. Сильные электролиты как полностью диссоциированы записываются в виде ионов. Сумме электролитических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электролитических зарядов правой части. Напишем уравнение реакции между р-рами хлорида железа (3) и гидроксида натрия в молекулярной и ионной форме. Разберем решение на 4 части 1. Запишем уравнение реакции в молекулярной форме $FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$ 2. Перепишем это уравнение изобразив хорошо диссоциирующие ве-ва в виде ионов $Fe^{3+} + 3Cl^- + 3Na^+ + 3OH^- = Fe(OH)_3 + 3Na^+ + 3Cl^-$ 3. Исключим из ионных частей ионного уравнения одинаковые ионы т.е. ионы не участвуют в реакции 4. Запишем уравнение реакции в общем виде $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$ Это сокращенное ионное уравнение реакции. Как видно из этого уравнения сущность реакции сводится к взаимодействию ионов Fe^{3+} и OH^- в результате чего образуется осадок $Fe(OH)_3$. При этом вовсе не имеет значения в составе каких электролитов входили эти ионы для их взаимодействия. Для реакции между р-рами хлорида калия и натрита калия. Так как продукты взаимодействия хорошо растворимы в воде и не уходят из сферы реакции то данная реакция обратима Ионное произведение воды Вода будучи слабым электролитом в

очень малой степени подвергается ионизации. $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ К ее ионизации применим закон действующих масс $K = \frac{(\text{H}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} = 1.8 \cdot 10^{-16}$ Концентрацию воды можно вычислить разделив массу 1л воды на массу ее молей $1000/18=55.56$ моль/л

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:

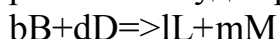
$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

C_2 и C_1 -концентрации исходного вещества в момент времени t_2 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



$$\frac{dc_l}{dt} = -\frac{dc_m}{mdt} = -\frac{dc_b}{bdt} = -\frac{dc_d}{ddt}$$

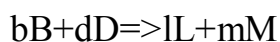
Факторы влияющие на скорости реакций

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.

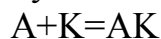
Это уравнение можно использовать лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность не очень высока.

Влияние катализатора на скорость реакций.

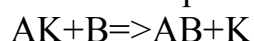
Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов. Применять катализатор выгодно чем повысить t -у, тем что ее повышение далеко не всегда возможно.

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

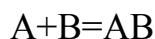
Механизм действия катализаторов обычно объясняют образования промежуточных соединений с одним из реагирующих веществ. Так как его замедленно протекающую реакцию $A+B \rightleftharpoons AB$ вести в присутствии катализатора K , то катализатор вступает в реакцию с одним из исходных веществ образуя непрочное промежуточное соединение:



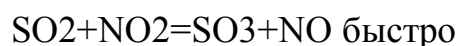
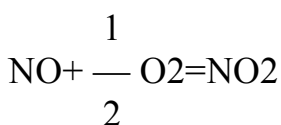
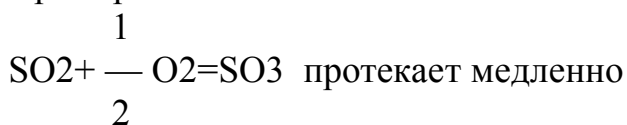
Реакция протекает быстро, так как энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение AK взаимодействует с другим исходным веществом, при этом катализатор высвобождается



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:



Окислительно-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 соединений, 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_2O_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= $-\frac{1}{2}$), азонидов (СО= $-\frac{1}{3}$) 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-восстановительные 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, Н,С, анионы, атомы которых находятся в низком или низшей степени окисления Cl^- , S^{2-} .

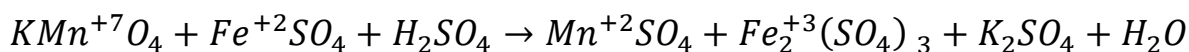
К типичным окислителям относятся простые вещества, атомы которых имеют высокое ЭО, например, галоген и кислород, соединения кислорода, например пероксиды, соединения благородных газов, например Kr , Fg , катионы и анионы, содержащие атомы с высокой СО, например Fe^{3+} , Pb^{4+} , NO_3^- , CrO_4^{2-}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

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакции.

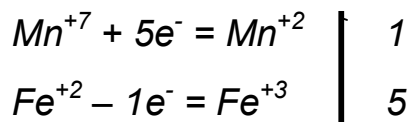
Применяют два метода составления реакций окисления-восстановления метод электронного баланса и метод ионно-электронный. По существу оба метода базируются на одних и тех же предпосылках: окислительно-восстановительных процессах общее число электронов, отдаваемых восстановителям, равно общему числу электронов,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

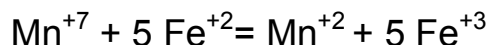
Метод электронного баланса. В методе электронного баланса подсчет числа, присоединяемых и теряемых электронов, производится на основании значений степеней окисления элементов до и после реакций. В качестве примера рассмотрим следующие окислительно-восстановительные реакции:



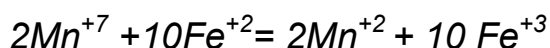
В проведенных соединениях изменяют степень окисления только марганец и железо:



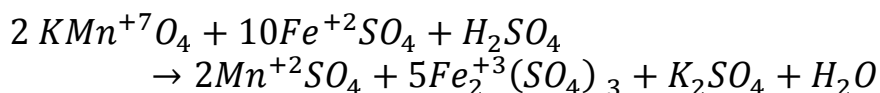
Переход $Mn(VII) \rightarrow Mn(II)$ формально отвечает присоединению пяти электронов, а переход $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ соответствует потере одного электрона. Следовательно, $KMnO_4$ - окислитель, $FeSO_4$ - восстановитель. Как показывает электронный баланс, на один атом $Mn(VII)$ требуется пять атомов $Fe(II)$.



Таким образом, основными коэффициентами уравнения – коэффициентами при окислителе и восстановителе – будет 1 и 5. Нужно, однако, учесть, что в результате реакции образуется $Fe_2(SO_4)_3$, содержащие два атома $Fe(III)$, поэтому основные коэффициенты следует удвоить:

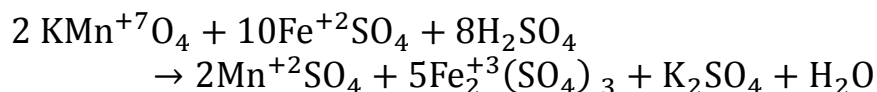


Найденные коэффициенты подставим в уравнение реакции

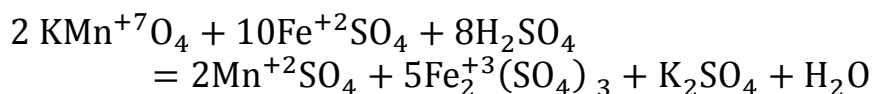


Остальные коэффициенты находят при подсчете баланса других элементов (пока без H и O), в данном случае атомов K и S.

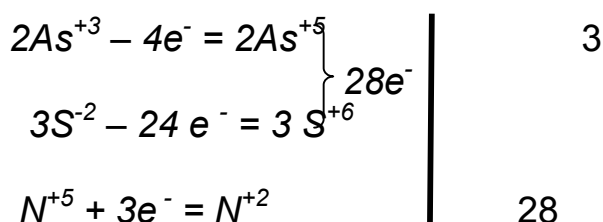
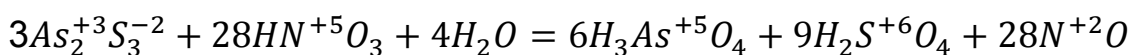
Далее по балансу атомов водорода определяют число молекул воды:

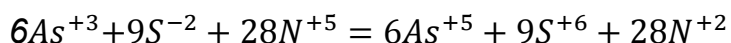


Для проверки правильности подобранных коэффициентов подсчитывают баланс кислорода.



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,



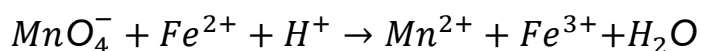


Ионно-электронный метод. Этот метод составления окислительно-восстановительных реакций применяется для ионных окислительно-восстановительных процессов и основан на составлении частных уравнений реакций восстановления иона (молекулы) окислителя и окисления иона (молекулы) – восстановителя с последующим суммированием их общего уравнения. Для этого необходимо составить ионную схему реакций, руководствуясь общими правилами составления ионных уравнений, т.к. записать сильные электролиты в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты, газы и осадки – в виде молекул. Не изменяющиеся в результате реакции ионы в ионную схему не включаются.

Вернемся к ранее рассмотренному примеру:

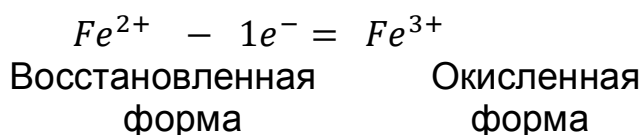


Ионная схема реакций

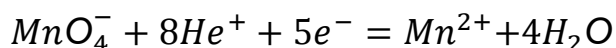


Как видим, ион Fe^{2+} окисляется в ион Fe^{3+} , а ион MnO_4^- восстанавливается до иона Mn^{2+} .

Частное уравнение окисления иона-восстановителя



В частном уравнении реакции восстановления иона-окислителя MnO_4^- в восстановленную форму Mn^{2+} для баланса атомов необходимо добавить ионы водорода, чтобы связать атомы кислорода в воду. Для баланса зарядов, кроме того, в левой части уравнения нужно добавить пять электронов. Тогда частное уравнение реакции восстановления иона-окислителя будет

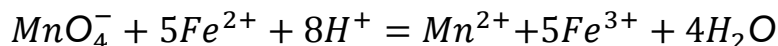


При выводе общего уравнения реакции частные уравнения надо помножить на такие коэффициенты, чтобы число потерянных электронов стало равно числу приобретенных.





Проверка правильности составленного уравнения производится по балансу атомов и зарядов в общем уравнении



Уравнение реакции в молекулярном виде, если в качестве среды взята серная кислота, соответственно, будет

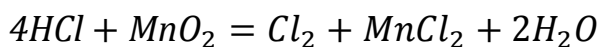
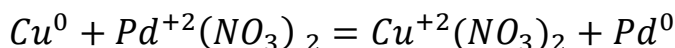


Типы окислительно-восстановительных реакций

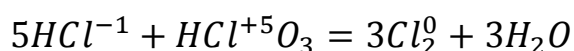
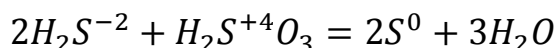
Различают три типа реакций окисления-восстановления:

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

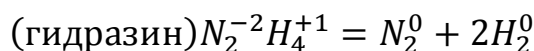
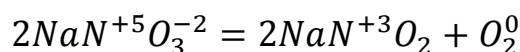
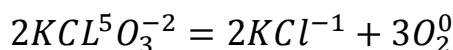
1. В межмолекулярных окислительно-восстановительных реакциях изменяют степень окисления элементы разных молекул =



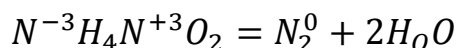
Сюда же следует отнести и реакции между разными веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные СО.

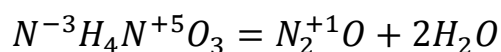


2.К реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления относятся процессы, при которых СО изменяют разные элементы одной и той же молекулы. По механизму внутримолекулярного окисления-восстановления протекают, в частности, реакции термического разложения соединений, например:

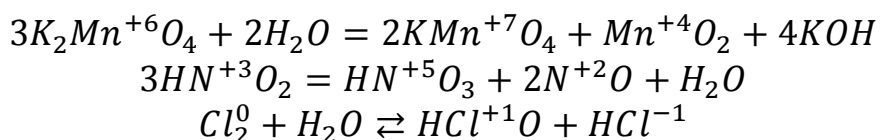


Сюда же следует отнести и разложение веществ, в которых атомы одного же элемента имеют разные СО:





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



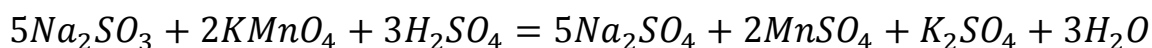
Влияние среды на характер протекания реакций окисления-восстановления

Реакции окисления-восстановления могут протекать в различных средах: в кислой, нейтральной и щелочной. В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Среда влияет на изменение СО атомов. Так, например, ион MnN_4^- в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} , в нейтральной — до MnO_2 , а в щелочной — до $MnNO_4^{2-}$. Схематически эти изменения можно представить так:

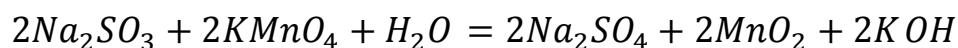
Окисленная форма		Восстановленная форма	
MnO_4^-	H^+	Mn^{2+}	бесцветный раствор
	H_2O	MnO_2	бурый осадок
	OH^-	MnO_4^{2-}	раствор зеленого цвета

Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту Na_2SO_4 (восстановитель) с перманганатом калия $KMnO_4$ (окислитель) в различной среде

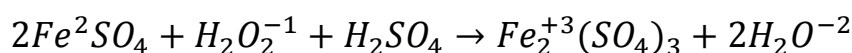
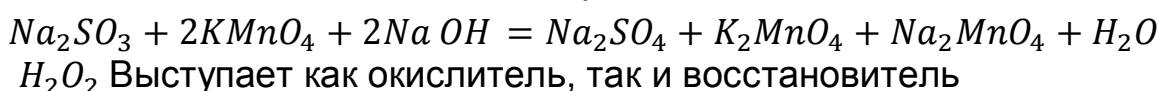
1. В кислой среде:

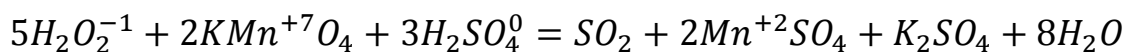


2. В нейтральной или слабощелочной среде:



3. В сильной щелочной среде:





ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ. Они также называются коллигативными (коллективными). Такие свойства могут проявляться в полной мере в идеальных растворах. Идеальным называют раствор в котором не происходят химические реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами одинаковы. Соответственно, образование этих растворов не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H=0$) и каждый компонент ведет себя в растворе независимо от других компонентов. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы, то есть растворы с очень низкой концентрацией растворенного вещества. К общим свойствам растворов относятся понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и t° замерзания, повышение t° кипения и осмотическое давление. Эти свойства проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ, т.е. веществ, давлением паров которых можно пренебречь.

Закон 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 А над раствором ΔP_A пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества X_A :

$$P^\circ_A - P_A = \Delta P_A = P^\circ_A * X_B$$

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°C , а содержащий 10г при -0.14°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°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°C , для бензола – 5.1°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 ($C = m/M$) :

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

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ.

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора различной концентрацией растворенного вещества, называется осмосом.

Осмоз 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.

Осмоз 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.

Закон Рауля и Вант-Гоффа соблюдаются лишь в разбавленных растворах неэлектролитов. По мере повышения концентрации растворенного вещества

возрастают отклонения от законов идеальных растворов. Эти отклонения обусловлены различного рода взаимодействиями между частицами растворенного вещества и растворителя.

Для концентрированных растворов эти уравнения применимы с замещением концентрации активностью a

$$a = \gamma c$$

где γ - коэффициент активности, который учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящее к отклонению от свойств идеального раствора γ - определяется по экспериментальным данным. Единица измерения – безразмерная.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ 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.

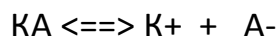
Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома – это простые ионы , или из нескольких атомов – это сложные ионы .

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:



Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью как известно эти вещества состоят из ионов. При их растворении диполи воды ориентируются вокруг положительного отрицательного ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения в результате связь между ионами ослабевает, происходит переход ионов из кристалла в раствор. При этом как показано на рисунке образуются гидратированные ионы, т.е. ионы, химически связанные с молекулами воды.

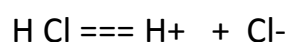
Аналогично диссоциируют и электролиты с полярной ковалентной связью. Вышеизложенное показывает механизм диссоциации электролитов в разных растворах.

ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.

С помощью теории электролитической диссоциации дают определения и описывают свойства кислот, оснований и солей.

Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода.

Например:



Основность кислоты определяется числом катионов водорода, которые образуются при диссоциации. Так, HCl , HNO_3 – одноосновные,

H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_4 – двухосновные, а H_3PO_4 , H_3AsO_4 – трехосновные.

Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато (постепенно)

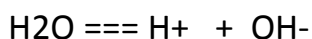
Диссоциация многоосновной кислоты протекает главным образом по первой ступени.

Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы.

Основания, растворимые в воде, называются щелочами. Большинство оснований в воде малорастворимо.

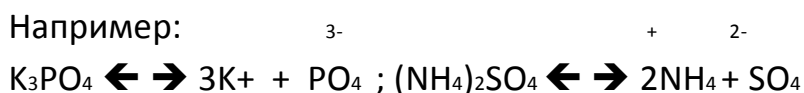
Кислотность основания определяется числом его гидроксильных групп (гидроксогрупп). Двух- и многокислотные основания диссоциируют ступенчато.

Однако имеются электролиты, которые при диссоциации одновременно образуют катионы водорода и гидроксид-ионы. Эти электролиты называются амфотерными, или амфолитами. К ним относятся вода, гидроксиды цинка, алюминия, хрома и др. Вода диссоциирует на ионы H^+ и OH^- .

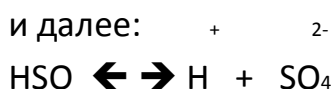
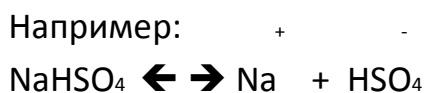


Следовательно у нее в равной мере выражены и кислотные, и щелочные свойства.

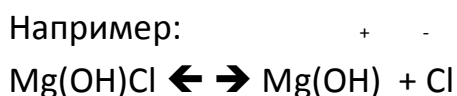
Солями называются электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов (также NH_4^+) и анионы кислотных остатков.



Так диссоциируют средние соли. Кислые же и основные соли диссоциируют ступенчато. У кислых солей вначале отщепляются ионы металлов, а затем катионы водорода.



У основных солей вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксид-ионы.



Степень диссоциации электролитов.

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

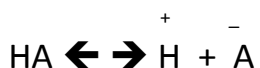
в водных растворах принадлежит большинство солей, щелочей, а также некоторые кислоты.

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 NaI 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:

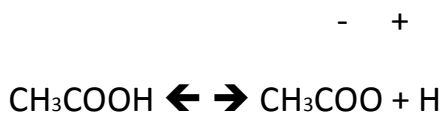


Константа равновесия K_c равна

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

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.

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)

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \quad (2)$$

где $V=1/C$

Уравнение (2) было получено Оствальдом и называется законом Оствальда.

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 Оствальда. Из него следует что α уменьшается с увеличением концентрации слабого электролита.

Аналогичное уравнение можно получить для слабого основания.

ЭЛЕМЕНТЫ IVA ГРУППЫ

В основную подгруппу IV группы входит: углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Их электронная конфигурация $nsnp$. С увеличением атомного номера возрастает атомный радиус, падает энергия ионизации и усиливается металлический характер элементов. C относится к неметаллам, Si и Ge - к полуметаллам, Sn и Pb - к металлам. Si и Ge проявляют полупроводниковые свойства.

УГЛЕРОД. Известно огромное количество соединений углерода. C встречается в виде четырех аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин и фуллерен C_{60} , отвечающим трем типам гибридизаций. При sp^3 гибридизации атомных орбиталей образуется тетраэдрическая структура алмаза. Алмаз характеризуется высокой твердостью, химической инертностью и широко используется как абразивный материал. При специальной огранке прозрачных алмазов получают бриллианты.

При sp -гибридизации образуется плоская структура, причем оставшиеся негибридизированные p -электроны ответственные за электронную проводимость структуры. Между слоями (плоскостями) возникает вандерваальсово взаимодействие, такую слоистую структуру имеет графит.

В 1985 году появилось сообщение о синтезе сферической структуры фуллерена C, состоящего из 60 атомов C, позднее были синтезированы C_{70} , C_{84} и другие фуллерены. Они представляют собой замкнутые структуры с sp -гибридизацией атомов углерода. Форма фуллерона C_{60} напоминает форму футбольного мяча, а фуллерена C_{70} - форму дыни.

При sp -гибридизации образуется карбин, открытый в 1967 году и позднее обнаруженный в природе. Это черный порошок. Он химически активнее графита. Существует разновидности связей в карбине:



При высоких t -ах C взаимодействует с кислородом, азотом, галогенами и многими металлами. С кислородом углерод образует два оксида: CO и CO_2 . В молекуле монооксида углерода имеется тройная химическая связь $C \equiv O$. CO -восстановитель. Он является лигандом и образует комплексы с d -элементами.

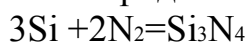
Диоксид углерода-линейная неполярная молекула $O=C=O$. Плохо растворяется в воде ($0,034\%$), $t = -78^\circ C$. Твердый диоксид углерода используется как хладагент. При взаимодействии CO_2 с водой образуется слабая угольная кислота: $H_2O + CO_2 = H_2CO_3$

Углекислота образует соли-карбонаты и гидрокарбонаты. В твердом виде в природе существует известняк, мели мрамор, состоящее в основном из $CaCO_3$. Из других соединений углерода следует отметить галогениды, например CCl_4 , сульфид CS_2

, оксо- и сульфогалогениды, например $COCl_2$ и $CSCl_2$. Дисульфид углерода CS_2 - один из лучших p -орбиталей фосфора, серый, ядовитый газ. C имеет 2 стабильные изотопы ^{12}C ($98,9\%$) и ^{14}C ($1,1\%$). Под действием космических лучей образуется радиоактивный изотоп ^{14}C . $^{14}N + n = C + ^1H$. В метане CO углерода-4.

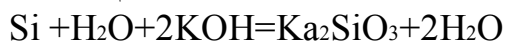
КРЕМНИЙ. В отличие от углерода, Si встречается в одной устойчивой модификации, так как для кремния характерна лишь полная sp -гибридизация электронных орбиталей. При комнатной температуре C Si является полупроводником. На внешнем электронном слое атома кремния есть вакантные $3d$ орбитали ($Si \dots 3s \ 3p \ 3d$), что отличает структуру внешнего слоя атома Si от атома C .

Si при комнатной температуре химически инертен. Хлором он соединяется лишь при $400^\circ C$, а с кислородом - $600^\circ C$. При $1000^\circ C$ идет взаимодействие:

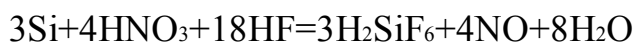


При $2000^\circ C$: $Si + C = SiC$.

Кремний растворяется в щелочах:



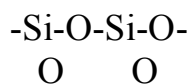
Или в смеси плавиковой и азотной кислот:



В приведенных реакциях кремний проявляет восстановительные свойства и CO в продуктах реакции равна +4. При взаимодействии с металлами кремний является окислителем: $2Mg + Si = Mg_2Si$

Кремний широко применяется в полупроводниковой технике и в металлургии (в виде сплава с железом-ферросилиция) для раскисления сталей и повышения их коррозионной стойкости.

Диоксид кремния SiO_2 (кремнезем) имеет несколько модификаций, из которых наиболее распространен кварц. Кристалл кварца представляет собой гигантскую полимерную молекулу, состоящую из отдельных тетраэдров, в которых каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода осуществляет мостиковую трехцентровую связь является общим угловым атомом для двух тетраэдров. Схематически, $[SiO_2]_n$ в плоскостном изображении можно представить как:



Наряду с обычными д-связями между атомами кремния и кислорода возникают еще и нелокализованные п-связи, которые образуются по донорно-акцепторному механизму за счет свободных 3d-орбиталей атомов кремния. Неподеленных 2p-электронных пар атомов кислорода.

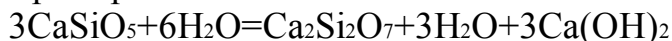
Кремнезем легко переходит в стеклообразное состояние.

СИЛЕКАТЫ. Полимерное строение характерное также и для кремниевой кислоты и ее солей-силикатов. Химическая формула кремниевой кислоты H_2SiO_3 условна, так как в зависимости от концентрации и pH раствора в молекулу кислоты входит переменное число молекул SiO_2 и H_2O . Поэтому состав молекулы кремниевой кислоты правильнее выражать формулой $n\text{SiO}_m\text{H}_2\text{O}$. Разный состав имеют и соли-силикаты. Силикаты составляют около 75% массы земной коры. Простейшей структурной единицей всех силикатов является силикат-анион SiO_4^{4-} .

СТЕКЛО. Стекло получают при сплавлении силикатов и других соединений. Натриевое (оконное и бутылочное стекло) получают при сплавлении при $t \approx 1000-1500^\circ\text{C}$ песка, соды и мела. Состав его может быть выражен приблизительно формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Для придания тех или иных свойств в состав стекла вводят добавки: свинца (8% и более PbO) - для повышения показателя преломления хрусталя, кобальта для придания стеклу розовой, а железа-коричневой или зеленой окраски.

КЕРАМИКА. С древних времен человечество использует керамику: фарфор, черепицу, кирпич. Керамику получают формированием влажной массы силикатов: из каолина $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_3$, кварца и полевого шпата с последующим спеканием при высокой t .

ЦЕМЕНТ. Цемент получают обжигом при $1400-1600^\circ\text{C}$ тонкоизмельченной смеси SiO_2 , глины и известняка во вращающихся печах. Получающийся продукт (кланкер) измельчают в порошок, который состоит из силикатов кальция, алюмосиликатов ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) и $\text{Ca}(\text{FeO})_2$. В строительстве цемент смешивают с песком, гравием и водой. Вода воздействует с безводными соединениями цемента, протекают процессы гидролиза и гидратации, например:



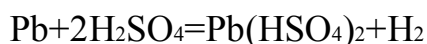
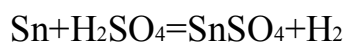
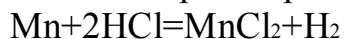
Постепенно происходит кристаллизация и затвердевание бетона и увеличения его прочности.

ОЛОВО И СВИНЕЦ

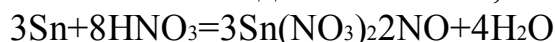
Олово (Sn) и свинец (Pb) - относительно распространены в земной коре (массовая доля 8-10% и 1,6-10%). Основные природные их минералы - касситерит SnO_2 и галенит PbS . Металлы получают восстановлением их оксидов (SnO_2 , PbO). Это легкоплавкие, мягкие металлы серебристо-белого (олово) и голубоватого (свинец) цвета. Олово существует в виде двух модификаций –

(белое)и (серое),существенно отличающихся плотностью.Поэтому при переходе из в – белого олова в серый ускоряется при низких температурах.

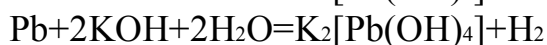
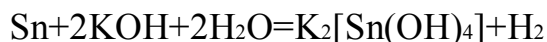
Для олова характерны со +2,+4,для свинца +2.При комнатной температуре на воздухе олово не окисляется,а свинецпокрывается защитной оксидной пленкой,вода не действует на эти металлы.Разбавленные соляная и серная кислоты очень медленно растворяют олово и почти не действуют на свинец.В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ КИСЛОТАХ,особенно при нагревании,оба металла растворяются:



В разбавленной HNO_3 олово ведет как металл,т.е. переходит в $\text{Sn}(\text{NO})$:



Pb по отношению к HNO_3 любых концентраций вступает как металл и образует с ней $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.При нагревании Sn и Pb взаимодействует с водными растворами щелочей:

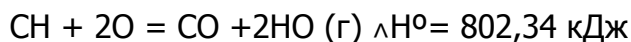


Свинец и его растворимы соединения очень ядовиты.Олово используется для лужения жести в консервной промышленности.Олово входит в состав с медью(бронзы),с медью и цинком(латунь),сурьмой(баббит)и др.Основная доля свнца расходуется на изготовление аккумуляторов. PbO входит в состав оптических стекол и хрусталя.В лакокрасочной промышленности используется смешанный оксид PbO ,сурик(яркокрасный), PbCrO (оранжево-красный)и 2PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (белила).

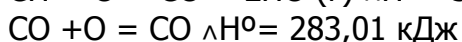
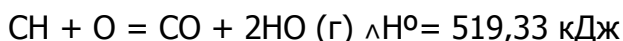
Энергетические эффекты химических реакций.

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 ($\Delta H^\circ < 0$), то реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты т.е с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), 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 термохимических 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 :



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ + \Delta H^\circ = (519,33) \text{ кДж} + (283,01) \text{ кДж} = 802$$

Как видно тепловой эффект реакции протекающей по двум путям одинаковый

Энтальпия химических реакций.

Закон Гесса позволяет рассчитать энтальпию химических реакций. Согласно следствию из закона Гесса энтальпия химической реакции равна сумме энтальпии образования продукта реакции за вычетом суммы энтальпии образования исходных веществ с учетом их химических коэффициентов

$$\text{Тепловой эффект реакции } b\text{B} + d\text{D} = l\text{L} + m\text{M}$$

Рассматривается по уравнению $\Delta H^\circ = l\Delta H^\circ + m\Delta H^\circ - d\Delta H^\circ - b\Delta H^\circ$. Где ΔH° энтальпия образования вещества. Например стандартный тепловой эффект реакции получения водорода из природного газа

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{CO} + 2\text{H}_2$ Определяется по уравнению $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ + \Delta H^\circ - \Delta H^\circ - \Delta H^\circ$
Подставляя значения величин энтальпий образования получаем $\Delta H^\circ = 1 \cdot 395,51 + 4 \cdot 0 - 1 \cdot (-74,85) - 2(241,82) = 164,98 \text{ кДж/моль}$

Энтропия химических реакций Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция получившая названия энтропии. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно изменяется неупорядоченность и соответственная энтропия. Особенно сильно растет неупорядоченность и соответственная энтропия вещества при переходе его из жидкого в газообразное. Энтропия положительна если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ Энергия Гиббса Для изобарно - изотермических процессов энергия Гиббса процесса равна $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (1) Энергию можно записать в виде $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ (2) Как видно энтальпия включает в себя 2 части. 1ая часть ΔG , 2ая часть равна максимальной работе, W , которая может совершить система при равновесии проведения процесса в изобарно - изотермических условиях. 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. Эта часть эффекта рассеивается в окружающей среде в виде теплоты. Поэтому энтропийный фактор $T\Delta S$ называют связанной энергией. Химическая реакция принципиально возможна если энергия Гиббса уменьшается т.е Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических процессов . Химическая реакция принципиально возможна если энергия Гиббса уменьшается т.е $\Delta G < 0$ (4) Химическая реакция не может протекать самопроизвольно если энергия Гиббса системы возрастает т.е $\Delta G > 0$ Наконец если $\Delta G = 0$ То реакция может как в прямом так и в обратном направлении т.е ,реакция обратима. Направление химической реакции зависит от его характера. Условие (4) соблюдается при любой температуре для экзотермических реакций($\Delta H < 0$) у которых в ходе реакций возрастает .число молей газообразных веществ,,($\Delta S > 0$) .У таких реакций обе движущиеся силы (ΔH) и ($T\Delta S$)направлены в сторону протекания прямой реакции и $\Delta G < 0$ при любых температурах.