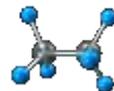


Химия



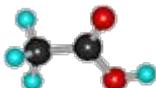
Владивосток
2007



Классификация неорганических соединений

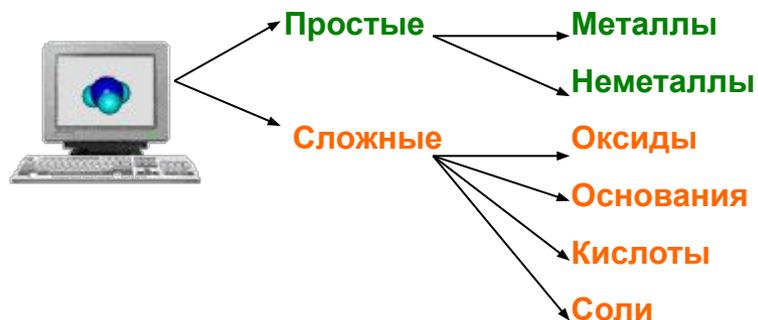


Простые вещества. Молекулы состоят из атомов одного вида (атомов одного элемента). В химических реакциях не могут разлагаться с образованием других веществ.



Сложные вещества (или химические соединения). Молекулы состоят из атомов разного вида (атомов различных химических элементов). В химических реакциях разлагаются с образованием нескольких других веществ.

Неорганические вещества



Резкой границы между металлами и неметаллами нет, т.к. есть простые вещества, проявляющие двойственные свойства.

Аллотропия

Аллотропия – способность некоторых химических элементов образовывать несколько простых веществ, различающихся по строению и свойствам.

C – алмаз, графит, карбин.

O – кислород, озон.

S – ромбическая, моноклинная, пластическая.

P – белый, красный, чёрный.

Явление аллотропии вызывается двумя причинами:

1) различным числом атомов в молекуле, например кислород O_2 и озон O_3

2) образованием различных кристаллических форм, например алмаз и графит.

ОСНОВАНИЯ

Основания - сложные вещества, в которых атомы металлов соединены с одной или несколькими гидроксильными группами (с точки зрения теории электролитической диссоциации, основания - сложные вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются катионы металла (или NH_4^+) и гидроксид - анионы OH^-).

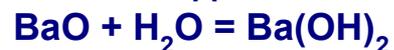
Классификация оснований. Растворимые в воде (щёлочи) и нерастворимые. Амфотерные основания проявляют также свойства слабых кислот.

Получение оснований:

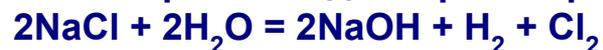
1. Реакции активных металлов (щелочных и щелочноземельных металлов) с водой:



2. Взаимодействие оксидов активных металлов с водой:



3. Электролиз водных растворов солей:



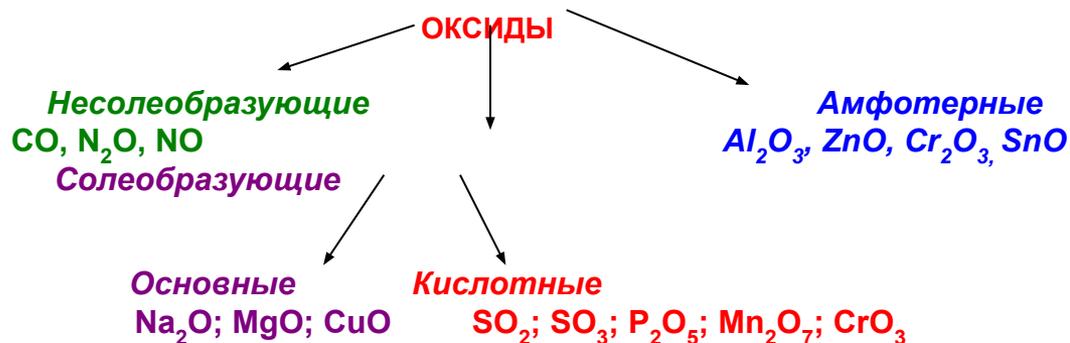
Химические свойства

Щёлочи	Нерастворимые основания
1. Действие на индикаторы.	
лакмус - синий метилоранж - жёлтый фенолфталеин - малиновый	—
2. Взаимодействие с кислотными оксидами.	
$2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3$	—
3. Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации)	
$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. Обменная реакция с солями	
$3\text{KOH} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{KNO}_3$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{KOH} + \text{BaSO}_4 \downarrow$
5. Термический распад.	
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

ОКСИДЫ

Классификация

Оксиды - это сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород



Основные оксиды--это оксиды металлов, в которых последние проявляют небольшую степень окисления +1, +2 (Na_2O ; MgO ; CuO).

Основным оксидам соответствуют основания,

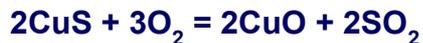
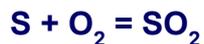
Кислотны оксиды - это оксиды неметаллов и металлов со степенью окисления от +5 до +7 (SO_2 ; SO_3 ; P_2O_5 ; Mn_2O_7 ; CrO_3).

Кислотным оксидам соответствуют кислоты

Амфотерным оксидам (Al_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 , SnO) соответствуют и основания и кислоты

Получение Оксидов

1. Взаимодействие простых и сложных веществ с кислородом:



2. Разложение некоторых кислородсодержащих веществ (оснований, кислот, солей) при нагревании:



Химические свойства оксидов

Основные оксиды	Кислотные оксиды
1. Взаимодействие с водой	
Образуется основание: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$	Образуется кислота: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$
2. Взаимодействие с кислотой или основанием:	
При реакции с кислотой образуется соль и вода $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuO} + 2\text{HCl} \xrightarrow{t} \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	При реакции с основанием образуется соль и вода $\text{CO}_2 + \text{Ba(OH)}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
3. Амфотерные оксиды взаимодействуют	
с кислотами как основные: $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	с основаниями как кислотные: $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4])$
Взаимодействие основных и кислотных оксидов между собой приводит к солям.	
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$	
4. Восстановление до простых веществ:	
$3.\text{CuO} + 2\text{NH}_3 = 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO}$

КИСЛОТЫ

Кислоты - сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка. (С точки зрения теории электролитической диссоциации: кислоты - электролиты, которые при диссоциации в качестве катионов образуют только H^+).

Классификация кислот

1. По составу: бескислородные и кислородсодержащие.

2. По числу атомов водорода, способных замещаться на металл: одно-, двух-, трёхосновные...

Бескислородные:

HCl - хлороводородная (соляная)

HBr - бромоводородная

HI - йодоводородная

HF - фтороводородная (плавиковая)

H_2S - сероводородная

Название соли

одноосновная

хлорид

одноосновная

бромид

одноосновная

йодид

одноосновная

фторид

двухосновная

сульфид

Кислородсодержащие:

HNO_3 – азотная

H_2SO_3 - сернистая

H_2SO_4 – серная

H_2CO_3 - угольная

H_2SiO_3 - кремниевая

H_3PO_4 - ортофосфорная

Название соли

одноосновная

нитрат

двухосновная

сульфит

двухосновная

сульфат

двухосновная

карбонат

двухосновная

силикат

трёхосновная

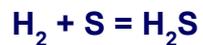
ортофосфат

Получение Кислот

1. Взаимодействие кислотного оксида с водой (для кислородсодержащих кислот):

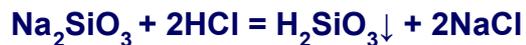


2. Взаимодействие водорода с неметаллом и последующим растворением полученного продукта в воде (для бескислородных кислот):



3. Реакциями обмена соли с кислотой $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$

в том числе, вытеснение слабых, летучих или малорастворимых кислот из солей более сильными кислотами:



Химические Свойства Кислот

1. Действие на индикаторы.

лакмус - **красный**

метилоранж - **розовый**

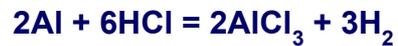
2. Взаимодействие с основаниями (реакция нейтрализации):



3. Взаимодействие с основными оксидами:

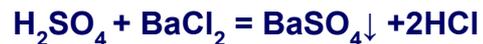


4. Взаимодействие с металлами:



(металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, кислоты-неокислители).

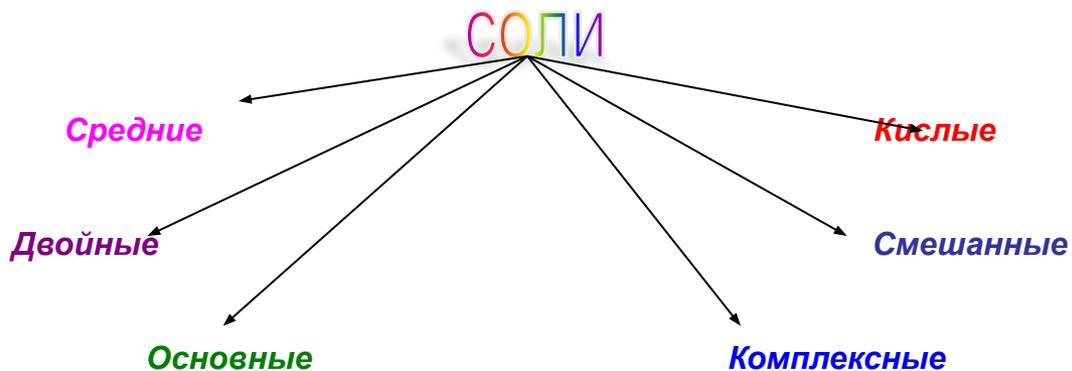
5. Взаимодействие с солями (реакции обмена), при которых выделяется газ или образуется осадок:



СОЛИ

Соли - сложные вещества, которые состоят из атомов металла и кислотных остатков. Это наиболее многочисленный класс неорганических соединений.

Классификация солей



Средние – при диссоциации дают катионы металла (или NH_4^+) и анионы кислотного остатка.

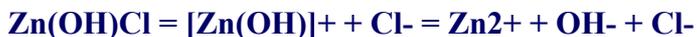


Кислые - при диссоциации дают катионы металла (или NH_4^+), ионы водорода и анионы кислотного остатка.



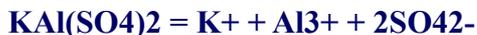
Продукты неполного замещения атомов водорода многоосновной кислоты на атомы металла.

Основные - при диссоциации дают катионы металла, анионы гидроксила и кислотного остатка.



Продукты неполного замещения групп OH^- соответствующего основания на кислотные остатки.

Двойные - при диссоциации дают два катиона и один анион.



Смешанные - образованы одним катионом и двумя анионами:



Комплексные - содержат сложные катионы или анионы.



Средние Соли

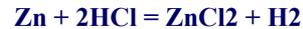
Получение

Большинство способов получения солей основано на взаимодействии веществ с противоположными свойствами:

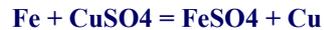
1) металла с неметаллом:



2) металла с кислотой:



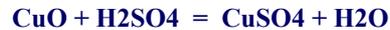
3) металла с раствором соли менее активного металла



4) основного оксида с кислотным оксидом:



5) основного оксида с кислотой



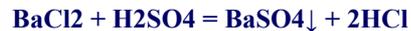
6) основания с кислотным оксидом



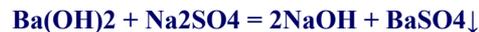
7) основания с кислотой:



8) соли с кислотой:



9) раствора основания с раствором соли:



10) растворов двух солей:



Химические Свойства Солей

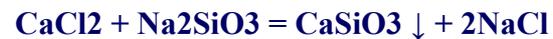
1. термическое разложение солей:



2. гидролиз солей:



3. обменные реакции с кислотами, основаниями и другими солями:



4. окислительно-восстановительные реакции, обусловленные свойствами катиона или аниона.



Кислые Соли

Получение

1. **Взаимодействие кислоты с недостатком основания.**



2. **Взаимодействие основания с избытком кислотного оксида**



3. **Взаимодействие средней соли с кислотой**



Химические свойства.

1. **Термическое разложение с образованием средней соли**



2. **Взаимодействие со щёлочью. Получение средней соли**



Основные Соли Получение

1. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой



2. Добавление (по каплям) небольших количеств щелочей к растворам средних солей металлов



3. Взаимодействие солей слабых кислот со средними солями



Химические свойства.

1. Термическое разложение.



2. Взаимодействие с кислотой: образование средней соли.



Комплексные соли

Строение



Внешняя сфера $4K^+$

Внутренняя сфера $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Комплексообразователь (центральный атом) Fe^{2+}

Координационное число – число лигандов 6

Лиганды CN^-

Центральными атомами обычно служат ионы металлов больших периодов (Co, Ni, Pt, Hg, Ag, Cu т.д., которые содержат свободные орбитали); типичными лигандами являются OH^- , CN^- , H_2O , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- и др., нейтральные вещества NH_3 , CO и др. которые содержат в своём составе атомы с неподелёнными электронами. Центральный атом и лиганды связаны донорно-акцепторным механизмом ковалентной связью (смотри далее в разделе «Комплексные соединения»).

Получение



Химические свойства.

1. Разрушение комплексов за счёт образования малорастворимых соединений:

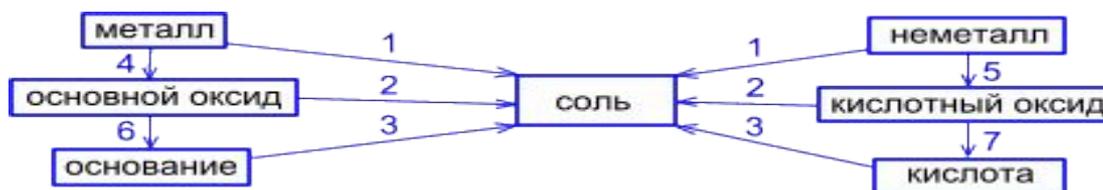


2. Обмен лигандами между внешней и внутренней сферами.



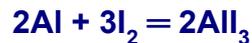
(Смотри далее тему комплексные соединения)

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ КЛАССАМИ СОЕДИНЕНИЙ



Примеры

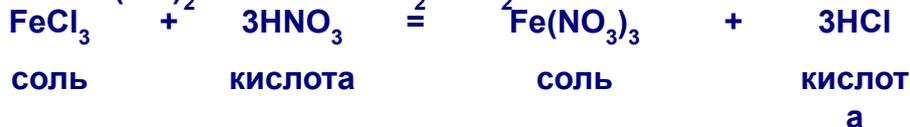
1. Металл + неметалл = соль



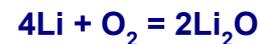
2. Основной оксид + кислотный оксид = соль



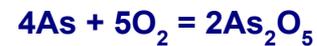
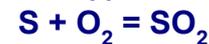
3. Основание + кислота = соль



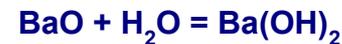
4. Металл + кислород = основной оксид



5. Неметалл + кислород = кислотный оксид



6. Основной оксид + вода = основание



7. Кислотный оксид + вода = кислота



АТОМНО- МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИ **Закон Авогадро (А. Авогадро, 1811)**

В равных объемах газов (V) при одинаковых условиях (температуре T и давлении P) содержится одинаковое число молекул.

Следствие из закона Авогадро: один моль любого газа при одинаковых условиях занимает одинаковый объем.

В частности, при нормальных условиях, т.е. при 0° С (273К) и

101,3 кПа, объем 1 моля газа, равен 22,4 л. Этот объем называют молярным объемом газа V_m .

Таким образом, при нормальных условиях (н.у.) молярный объем любого газа $V_m = 22,4$ л/моль.

Закон Авогадро используется в расчетах для газообразных веществ. При пересчете объема газа от нормальных условий к любым иным используется объединенный газовый закон Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} ,$$

где P_0 , V_0 , T_0 - давление, объем газа и температура при нормальных условиях ($P_0 = 101,3$ кПа, $T_0 = 273$ К).

Если известна масса (m) или количество (n) газа и требуется вычислить его объем, или наоборот, используют

уравнение Менделеева - Клапейрона:

$PV = n RT$, где $n = m/M$ - отношение массы вещества к его молярной массе,

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(мольК).

Из закона Авогадро вытекает еще одно важное следствие: отношение масс одинаковых объемов двух газов есть величина постоянная для данных газов. Эта постоянная величина называется относительной плотностью газа и обозначается D. Так как молярные объемы всех газов одинаковы (1-е следствие закона Авогадро), то отношение молярных масс любой пары газов также равна этой постоянной:

$$D = \frac{M_1}{M_2} ,$$

где M_1 и M_2 - молярные массы двух газообразных веществ. Величина D определяется экспериментально как отношение масс одинаковых объемов исследуемого газа (M_1) и эталонного газа с известной молекулярной массой (M_2). По величинам D и M_2 можно найти молярную массу исследуемого газа:

$$M_1 = D \cdot M_2 .$$

Закон постоянства состава (Ж. Пруст, 1808)

Все индивидуальные вещества имеют постоянный качественный и количественный состав независимо от способа их получения.

На основании этого закона состав веществ выражается химической формулой с помощью химических знаков и индексов. Например, H_2O , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т.п.

Закон постоянства состава справедлив для веществ молекулярного строения. Наряду с веществами, имеющими постоянный состав, существуют вещества переменного состава. К ним относятся соединения, в которых чередование нераздельных структурных единиц (атомов, ионов) осуществляется с нарушением периодичности.

В связи с наличием соединений переменного состава современная формулировка закона постоянства состава содержит уточнения:

Состав соединений молекулярного строения, то есть состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа получения.

Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения.

Моль, молярная масса

В химических процессах участвуют мельчайшие частицы – молекулы, атомы, ионы, электроны. Число таких частиц даже в малой порции вещества очень велико. Поэтому, чтобы избежать математических операций с большими числами, для характеристики количества вещества, участвующего в химической реакции, используется специальная единица – моль.

Моль - это такое количество вещества, в котором содержится определенное число частиц (молекул, атомов, ионов), равное постоянной Авогадро ($N_A = 6,024 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

Постоянная Авогадро N_A определяется как число атомов, содержащееся в 12 г изотопа ¹²C:

$$N_A = \frac{12 \text{ г}}{12 \cdot 1,661 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = \frac{1}{1,661 \cdot 10^{-24}} = 6,02 \cdot 10^{23}$$

Таким образом, 1 моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц этого вещества.

Исходя из этого, любое количество вещества можно выразить определенным числом молей n (ню). Например, в образце вещества содержится $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул. Следовательно, количество вещества в этом образце составляет:

$$\frac{12,04 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2 \text{ моль.}$$

В общем виде: $\nu = \frac{N}{N_A}$,

где N - число частиц данного вещества;

N_A - число частиц в одном моле вещества (постоянная Авогадро).

Молярная масса вещества (M) – масса одного моля этого вещества.

По величине она равна относительной молекулярной массе M_r (для веществ атомного строения – относительной атомной массе A_r). Молярная масса имеет размерность г/моль.

Например, молярная масса метана CH_4 определяется следующим образом:

$$M_r(\text{CH}_4) = A_r(\text{C}) + 4 A_r(\text{H}) = 12 + 4 = 16$$

$M(\text{CH}_4)=16$ г/моль, т.е. 16г CH_4 содержат $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Молярную массу вещества можно вычислить, если известны его масса m и количество (число молей) n , по формуле:

$$M = \frac{m}{\nu}$$

Соответственно, зная массу и молярную массу вещества, можно рассчитать число его молей:

$$\nu = \frac{m}{M}$$

или найти массу вещества по числу молей и молярной массе:

$$m = n \cdot M .$$

Необходимо отметить, что значение молярной массы вещества определяется его качественным и количественным составом, т.е. зависит от M_r и A_r . Поэтому разные вещества при одинаковом количестве молей имеют различные массы m .

Пример:

Вычислить массы метана CH_4 и этана C_2H_6 , взятых в количестве $n = 2$ моль каждого.

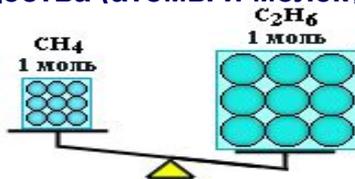
Решение:

Молярная масса метана равна 16 г/моль, а этана C_2H_6 – 30 г/моль. Отсюда:

$$m(\text{CH}_4) = 2 \text{ моль} \cdot 16 \text{ г/моль} = 32 \text{ г};$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_6) = 2 \text{ моль} \cdot 30 \text{ г/моль} = 60 \text{ г}.$$

Таким образом, моль - это порция вещества, содержащая одно и то же число частиц, но имеющая разную массу для разных веществ, т.к. частицы вещества (атомы и молекулы) не одинаковы по массе.



$$n(\text{CH}_4) = n(\text{C}_2\text{H}_6), \text{ но } m(\text{CH}_4) < m(\text{C}_2\text{H}_6)$$

Вычисление n используется практически в каждой расчетной задаче.

Эквивалент элемента, эквивалент соединения, молярная масса эквивалента вещества.

В 1792г.В.Рихтером сформулирован закон эквивалентов: *химические вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Эквивалентом вещества (ЭА) называют такую его формульную единицу (часть атома, молекулы, иона), которая равноценна по своему действию одному атому водорода в данной реакции обмена или одному электрону в окислительно - восстановительной реакции.

$$\begin{aligned} \text{Э} &= 1/Z \text{ А,} & \text{где: } \text{Э} & - \text{ эквивалент} \\ & & 1/Z & - \text{ фактор эквивалентности} \\ f_{\text{экв}} &= 1/Z, & Z & - \text{ число эквивалентности} \\ & & \text{А} & - \text{ вещество (формула)} \end{aligned}$$

Фактор эквивалентности $f(A)$ – число, равное той доле частицы А, которая является эквивалентом вещества в данной реакции.



Z – валентность элемента.

Пользуясь понятием «моль» как единицей количества вещества, можно дать следующее определение химического эквивалента вещества:

Эквивалент элемента – это такое его количество, которое соединяется с одним моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в соединениях.

Эквивалентом соединения называется определенное количество сложного вещества, которое полностью взаимодействует с одним эквивалентом водорода или другого вещества.



Фактор эквивалентности простого вещества определяется валентностью элемента.



Фактор эквивалентности сложных веществ определяется числом замещенных

Кислота.

$$f_{\text{экв}} \text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2 \\ \text{ЭH}_2\text{SO}_4 = 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$f_{\text{экв}} \text{H}_3\text{PO}_4 = 1/3 \\ \text{ЭH}_3\text{PO}_4 = 1/3 \text{H}_3\text{PO}_4$$

Основание.

$$f_{\text{экв}} \text{NaOH} = 1/1 \\ \text{ЭNaOH} = 1/1 \text{NaOH}$$

$$f_{\text{экв}} \text{Ca(OH)}_2 = 1/2 \\ \text{ЭCa(OH)}_2 = 1/2 \text{Ca(OH)}_2$$

Соль.

$$f_{\text{экв}} (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1/6$$

$$f_{\text{экв}} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 1/6$$

$$Z = n \cdot m.$$

где: n – валентность металла m – число атомов металла

Оксиды.

$$f_{\text{экв}} \text{P}_2\text{O}_5 = 1/10 \\ \text{ЭP}_2\text{O}_5 = 1/10 \text{P}_2\text{O}_5$$

$$f_{\text{экв}} \text{SiO}_2 = 1/4 \\ \text{ЭSiO}_2 = 1/4 \text{SiO}_2$$

Молярная масса эквивалента вещества $M(f_{\text{экв}}A)$ или $M_{\text{э}}(A)$ – это масса одного эквивалента вещества и равна произведению фактора эквивалентности умноженному на молярную массу вещества.

$$M_{\text{э}}(A) = 1/z \cdot M(A) \text{ г/моль} \quad \text{или} \quad M(1/Z A) = 1/Z \cdot M(A)$$

$$M(1/Z \text{Fe}) = 1/Z \cdot M(\text{Fe}) \quad M(1/Z \text{H}_2\text{SO}_4) = 1/Z \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$M(1/3 \text{Fe}) = 1/3 \cdot 56 = 18.7 \text{ г/моль} \quad M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$$

Эквивалент, фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента вещества не являются величиной постоянной и определяются количеством замещенных частиц в данной реакции.

Например:



в реакции замещается один атом водорода

$$\text{ЭH}_3\text{PO}_4 = 1/1 \text{H}_3\text{PO}_4; \quad \text{MЭ}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/1 \cdot \text{M}(\text{H}_3\text{PO}_4)$$



в реакции замещается два атома водорода

$$\text{ЭH}_3\text{PO}_4 = 1/2 \text{H}_3\text{PO}_4; \quad \text{MЭ}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 \cdot \text{M}(\text{H}_3\text{PO}_4)$$



в реакции замещается три атома водорода

$$\text{ЭH}_3\text{PO}_4 = 1/3 \text{H}_3\text{PO}_4; \quad \text{MЭ}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3 \cdot \text{M}(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент, фактор эквивалентности определяется числом отданных или присоединенных электронов в данной реакции.

Например:



$$\text{ЭKMnO}_4 = 1/5 \text{KMnO}_4; \quad \text{MЭ}(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot \text{M}(\text{KMnO}_4), \text{ т.к.}$$



В случае кислых или основных солей значение эквивалента зависит от характера протекания реакции.

Например:



Для нейтрализации 1 моль KHSO_4 нужно взять 1 моль KOH . Следовательно:

$$\text{ЭKHSO}_4 = 1, \text{ а } \text{M}(1/z \text{KHSO}_4) = 1/1 \cdot 136 = 136 \text{ г/моль.}$$



$$\text{Э} = 1/2 \text{FeOHCl}_2 \quad \text{M}(1/z \text{FeOHCl}_2) = 74 \text{ г/моль.}$$



В реакции обмена:



каждая молекула соли участвует тремя единицами степени окисления хрома, т.е. от соли в обмене участвует только хром, поэтому молярная масса эквивалента соли выражается формулой:

$$M(1/Z \text{ KCr}(\text{SO}_4)_2) = /3 \cdot M(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2) = = 94,7 \text{ г/моль.}$$

Эквивалент и его молярная масса могут быть найдены на основании закона эквивалентов, согласно которому реакция между веществами протекает как взаимодействие между их эквивалентами.



на один эквивалент KOH приходится 1/4 часть двойной соли. Тогда

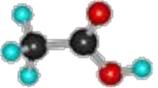
$$\mathcal{E} = 1/4 \text{ KAl}(\text{SO}_4)_2$$

$$M(1/Z \text{ KAl}(\text{SO}_4)_2) = 1/4 \cdot M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = = 64,5 \text{ г/моль.}$$

Итак, молярная масса эквивалента вещества в реакциях обмена и замещения равна молярной массе этого вещества, деленной на число замещенных частиц.

Пользуясь понятием молярной массы эквивалента вещества, можно сформулировать закон эквивалентов:

Массы реагирующих вещества пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ



Строение атома



Строение атома

Все в окружающем нас мире состоит из крошечных частиц, которые называются атомами. Человеку трудно себе представить, насколько они малы. Например, длина цепи, составленной из 100млн атомов, равна 1см. А цепь из 1млн атомов будет равна толщине одной странице книги. Элементарные частицы

Атомы состоят из еще более мелких частиц, называемых элементарными частицами. В центре каждого атома есть ядро. Ядро содержит два вида элементарных частиц, которые называются протонами и нейтронами. Существует еще один, третий вид элементарных частиц. Эти частицы наз. электронами. Они не входят в состав ядра атома, а движутся вокруг него. Электроны находятся на разных энергетических уровнях, которые называются оболочками. Каждая оболочка содержит определенное количество электронов. Когда одна оболочка заполняется электронами до предела, у атома образуется новая оболочка. Современные ученые считают, что протоны и нейтроны, в свою очередь, состоят из еще более мелких частиц, которые называются кварками.

Электрический заряд

Элементарные частицы, из которых состоит атом, удерживаются вместе электрическим зарядом. Заряд бывает положительным и отрицательным. Элементарные частицы с противоположными электрическими зарядами притягиваются друг к другу. Протоны имеют положительный электрический заряд, а электроны отрицательный. Нейтроны не имеют электрического заряда, они нейтральны.

Ядро атома

Ядро атома состоит из протонов и нейтронов (общее название - нуклоны). Число протонов в ядре атома элемента строго определено - равно порядковому номеру элемента в периодической системе - Z . Число нейтронов в ядре атомов одного и того же элемента может быть различным - $A - Z$ (где A - относительная атомная масса элемента; Z - порядковый номер). Заряд ядра атома определяется числом протонов. Масса ядра определяется суммой протонов и нейтронов.

Изотопы

Изотопы - разновидности атомов определенного химического элемента, имеющие одинаковый атомный номер, но разные массовые числа. Обладают ядрами с одинаковым числом протонов и различным числом нейтронов, имеют одинаковое строение электронных оболочек и занимают одно и то же место в периодической системе химических элементов.

Относительные атомные массы элементов, приводимые в периодической системе - есть средние массовые числа природных смесей изотопов. Поэтому они и отличаются от целочисленных значений.

Пример.

Природный таллий (ат.н.81, ат. масса 204,383) состоит из двух изотопов:

таллий – 203 таллий - 205

Средняя атомная масса таллия равна:

$$A_{\text{ср.}(Tl)} = (0,295 \cdot 203 + 0,705 \cdot 205) / 2 = 204,383$$

Изотопы водорода имеют специальные символы и названия:

1 H - протий; 2 D - дейтерий; 3 T - тритий.
1 1 1

Химические свойства изотопов одного элемента одинаковы. Изотопы, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер, называются **изобарами**

(40 Ar, 40 K и 40 Ca; 112 Cd и 112 Sn).
 18 19 20 48 50

Радиоактивность

Радиоактивность - самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер (например, α -частиц).

Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов,

называется **естественной радиоактивностью**.

Самопроизвольный распад ядер описывается уравнением: $m_t = m_0 \cdot (1/2)^{t / T_{1/2}}$

где m_t и m_0 - массы изотопа в момент времени t и в начальный момент времени; $T_{1/2}$ - период полураспада, который является постоянным для данного изотопа. За время $T_{1/2}$ распадается половина всех ядер данного изотопа.

Основные виды радиоактивного распада.

α - распад. Сопровождается потоком положительно заряженных ядер атома гелия ${}^4_2\text{He}$ (α - частиц) со скоростью 20000 км/с. При этом заряд Z исходного ядра уменьшается на 2 единицы (в единицах элементарного заряда), а массовое число A - на 4 единицы (в атомных единицах массы).

$$Z' = Z - 2$$

$$A' = A - 4$$

т.е. образуется атом элемента, смещенного по периодической системе на две клетки влево, от исходного радиоактивного элемента, а его массовое число на 4 единицы меньше исходного.



β - распад. Излучение ядром атома потока электронов со скоростью 100'000 - 300'000 км/с. (Электрон образуется при распаде нейтрона ядра. Нейтрон может распадаться на протон и электрон.) При β - распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1.

(Химический элемент смещается в периодической системе на одну клетку вправо, а его массовое число не изменяется)



γ -распад. Возбужденное ядро испускает электромагнитное излучение с очень малой длиной волны и высокой частотой, обладающее большой проникающей способностью, при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд остаются неизменными. (Химический элемент не смещается в периодической системе, его массовое число не изменяется и лишь ядро его атома переходит из возбужденного состояния в менее возбужденное).

Ядерные реакции - превращения ядер, происходящие при их столкновении друг с другом или с элементарными частицами. Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Э.Резерфордом (1919 г.) при бомбардировке ядер азота β - частицами:



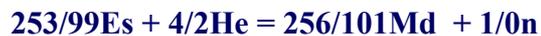
С помощью ядерных реакций были получены изотопы многих химических элементов и ядра всех химических элементов с порядковыми номерами от 93 до 110.

При химических реакциях ядра атомов остаются без изменений, изменяется лишь строение электронных оболочек вследствие перераспределения электронов между атомами. Способностью атомов отдавать или присоединять электроны определяются его химические свойства.

Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу. Благодаря волновым свойствам электроны в атоме могут иметь только строго определенные значения энергии, которые зависят от расстояния до ядра. Электроны, обладающие близкими значениями энергии образуют энергетический уровень. Он содержит строго определенное число электронов - максимально $2n^2$. Энергетические уровни подразделяются на s-, p-, d- и f- подуровни; их число равно номеру уровня.

Пример 1. Изотоп 101-го элемента – менделевия (${}_{101}^{256}\text{Es}$) был получен бомбардировкой α -частицами ядер атомов эйнштейния (${}_{85}^{253}\text{Es}$). Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

Решение. Превращение атомных ядер обуславливается их взаимодействием с элементарными частицами или друг с другом. Ядерные реакции связаны с изменением состава ядер атомов химических элементов. С помощью ядерных реакций можно из атомов одних элементов получить атомы других. Превращения атомных ядер, как при естественной, так и при искусственной радиоактивности записывают в виде уравнений ядерных реакций. При этом следует помнить, что суммы массовых чисел (цифры, стоящие у символа элемента вверху слева) и алгебраические суммы зарядов (цифры, стоящие у символа элемента внизу слева) частиц в левой и правой частях равенства должны быть равны. Данную ядерную реакцию выражают уравнением:



Часто применяют сокращенную форму записи. Для приведенной реакции она имеет вид: ${}_{85}^{253}\text{Es}(\alpha, n){}_{101}^{256}\text{Md}$.

В скобках на первом месте пишут бомбардирующую частицу, а на втором, через запятую, частицу, образующуюся при данном процессе. В сокращенных уравнениях частицы ${}_{2}^{4}\text{He}$; ${}_{1}^{1}\text{H}$; ${}_{1}^{2}\text{D}$; ${}_{0}^{1}n$ обозначают соответственно α , p, d, n.

Пример 2. Исходя из сокращенных уравнений ядерных реакций (табл.) напишите их полные уравнения.

Решение. Ответ на вопрос отражен в таблице
Сокращённые и полные уравнения ядерных реакций

<i>Сокращенные уравнения</i>	<i>Полные уравнения</i>
${}^{27}\text{Al}(\text{p},\text{a}){}^{24}\text{Mg}$	${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^1_1\text{H} = {}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^4_2\text{He}$
${}^9\text{Be}(\text{a}, \text{n}){}^{12}\text{C}$	${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} = {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$
${}^{59}\text{Co}(\text{n}, \text{a}){}^{56}\text{Mn}$	${}^{59}_{27}\text{Co} + {}^1_0\text{n} = {}^{56}_{25}\text{Mn} + {}^4_2\text{He}$
${}^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p}){}^{14}\text{C}$	${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} = {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$
${}^{32}\text{S}(\text{d},\text{a}){}^{30}\text{P}$	${}^{32}_{16}\text{S} + {}^2_1\text{D} = {}^{30}_{15}\text{P} + {}^4_2\text{He}$

Поведение электрона в атоме

Квантовые числа

Состояние каждого электрона в атоме обычно описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного (n), орбитального (ℓ), магнитного (m) и спинового (s). Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое - вокруг собственной оси.

Главное квантовое число (n). Определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Принимает целые значения ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним.

Пример.

Элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит $n = 5$. В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$); внешним будет пятый уровень ($n = 5$).

Орбитальное квантовое число (ℓ).

Характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от 0 до $(n - 1)$. Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями n называется энергетическим уровнем, с одинаковыми n и ℓ - подуровнем.

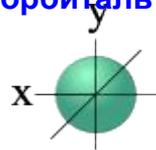
Для $\ell=0$ s- подуровень, s- орбиталь – орбиталь сфера

$\ell=1$ p- подуровень, p- орбиталь – орбиталь гантель

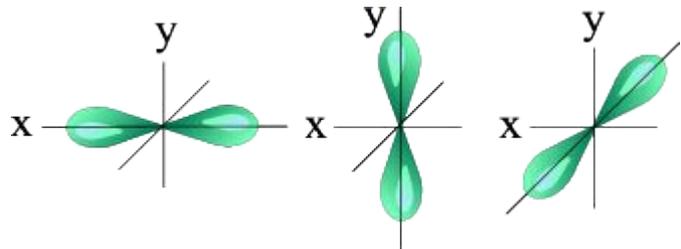
$\ell=2$ d- подуровень, d- орбиталь – орбиталь сложной формы

f-подуровень, f-орбиталь – орбиталь еще более сложной формы

S -
орбиталь



Три p – орбитали



Пять d – орбиталей



На первом энергетическом уровне ($n = 1$) орбитальное квантовое число ℓ принимает энергетическом только один подуровень - $1s$. Для второго энергетического уровня ($n = 2$) квантовое единственное значение $\ell = (n - 1) = 0$. Форма обитали - сферическая; на первом орбитальное число может принимать два значения: $\ell = 0$, s- орбиталь - сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне; $\ell = 1$, p- орбиталь - гантель. Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня - $2s$ и $2p$. Для третьего энергетического уровня ($n = 3$) орбитальное квантовое число ℓ принимает три значения: $\ell = 0$, s- орбиталь - сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $\ell = 1$, p- орбиталь - гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $\ell = 2$, d- орбиталь сложной формы. Таким образом, на третьем энергетическом уровне могут быть три энергетических подуровня - $3s$, $3p$ и $3d$.

Магнитное квантовое число (m). Заполнение атомных орбиталей электронами характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от $-\ell$ до $+\ell$, включая 0 . Это означает, что для каждой формы орбитали существует $(2\ell + 1)$ энергетически равноценных ориентации в пространстве.

Для s- орбитали ($\ell = 0$) такое положение одно и соответствует $m = 0$. Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве. Для p- орбитали ($\ell = 1$) - три равноценные ориентации в пространстве ($2\ell + 1 = 3$): $m = -1, 0, +1$.

Для d- орбитали ($\ell = 2$) - пять равноценных ориентаций в пространстве ($2\ell + 1 = 5$): $m = -2, -1, 0, +1, +2$.

Таким образом, на s- подуровне - одна, на p- подуровне - три, на d- подуровне - пять, на f- подуровне - 7 орбиталей. Спиновое квантовое число (s) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения $+1/2$ и $-1/2$ соответствующие противоположным направлениям вращения. При заполнении атомных орбиталей электронами соблюдаются четыре основные правила.

1. Принцип устойчивости. АО заполняются электронами в порядке повышения их энергетических уровней:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d \dots$$

2. Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n, ℓ, m, s) были бы одинаковы, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами).

3. Правило Хунда. Атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня или на АО с одинаковой энергией, так называемых вырожденных орбиталях, электроны располагаются по одному с параллельными спинами.

4. Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии). В основном состоянии каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной. Чем меньше сумма $(n + \ell)$, тем меньше энергия орбитали. При заданном значении $(n + \ell)$ наименьшую энергию имеет орбиталь с меньшим n . Энергия орбиталей возрастает в ряду:
 $1S < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d > 4f < 6p < 7s$.

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется электронной конфигурацией этого атома. В основном (невозбужденном) состоянии атома все электроны удовлетворяют принципу минимальной энергии. Это значит, что сначала заполняются подуровни, для которых:

- 1) Главное квантовое число n минимально;
- 2) Внутри уровня сначала заполняется s - подуровень, затем p - и лишь затем d - ℓ минимально;
- 3) Заполнение происходит так, чтобы $(n + \ell)$ было минимально (правило Клечковского);
- 4) В пределах одного подуровня электроны располагаются таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален, т.е. содержал наибольшее число неспаренных электронов (правило Хунда).
- 5) При заполнении электронных атомных орбиталей выполняется принцип Паули. Его следствием является, что энергетическому уровню с номером n может принадлежать не более чем $2n^2$ электронов, расположенных на n^2 подуровнях.



Электронные конфигурации

В химических превращениях принимают участие электроны внешнего электронного уровня - валентные электроны. Наиболее распространенные в органических соединениях элементы (элементы-органогены) относятся в основном ко 2-му (C, N, O) и 3-му (P, S, Cl) периодам Периодической системы. Валентными электронами этих элементов являются 2s-, 2p- и 3s-, 3p- электроны, соответственно.

Заполнение орбиталей двух энергетических уровней				
Основной энергетический уровень n	Максимальное число электронов $2n^2$	Символы орбиталей		
1	2	1s		
2	8	2s	2p _x , 2p _y , 2p _z	

Электронная конфигурация элементов-органогенов							
Элемент	Атомный номер	Заполнение орбиталей					Электронная конфигурация
		1s	2s	2p	3s	3p	
H	1	1					1s ¹
C	6	2	2	2			1s ² 2s ² 2p ²
N	7	2	2	3			1s ² 2s ² 2p ³
O	8	2	2	4			1s ² 2s ² 2p ⁴
P	15	2	2	6	2	3	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³
S	16	2	2	6	2	4	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴

Валентные электроны элементов-органогенов

Пример 1. Написать электронную формулу цезия (Cs).

Решение. Цезий (Cs) находится в 6 периоде, его 55 электронов (порядковый номер 55) распределены по 6 энергетическим уровням и их подуровням. Соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей получим:



Пример 2. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 25. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым (энергетическим) ячейкам.

Решение. Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням (атомным орбиталям). Электронная конфигурация обозначается группой n^l , где n - главное квантовое число,

l - орбитальное квантовое число (вместо него указывают соответствующее буквенное обозначение - s, p, d, f), x - число электронов в данном подуровне (орбитали). При этом следует учитывать, что электрон занимает тот энергетический подуровень, на котором он обладает наименьшей энергией - меньшая сумма $n + l$

(правило Клечковского). Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:



Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для элементов № 17 (хлор) и № 25 (марганец) электронные формулы имеют вид:



Распределение электронов по квантовым уровням

Энергетический уровень	Энергетический уровень, n	Энергетический подуровень ℓ	Орбиталь, m	Суммарное число орбиталей, n^2	Предельное число электронов на энергетических подуровнях	Предельное число электронов на энергетических уровнях, $2n^2$
K	1	0s	0	1	2	2
L	2	0s 1p	0 +1, 0, -1	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \end{array} \right\} 4$	$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 6 \end{array} \right\}$	8
M	3	0s 1p 2d	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \\ 5 \end{array} \right\} 9$	$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 6 \\ 10 \end{array} \right\}$	18
N	4	0s 1p 2d 3f	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3 \\ 5 \\ 7 \end{array} \right\} 16$	$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 6 \\ 10 \\ 14 \end{array} \right\}$	32

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

XIX век. Растет количество открытых химических элементов, определяются их атомные массы, изучаются химические свойства. Систематизация растущего фактического материала становилась актуальной задачей. Делалось много попыток создать некую систему элементов, расположив их по возрастанию атомных масс и разделив на колонки. Деберейнер (1829) делил элементы на триады - $M_a(\text{среднего члена}) \approx [M_a(\text{кон}) - M_a(\text{нач})]/2$. Ньюлендс делил на октавы. В 1864 г. Мейер опубликовал таблицу, в которой 44 из известных тогда 63 элементов были расположены в порядке возрастания атомных масс в шести столбцах в соответствии с их высшей валентностью по водороду.

Д.И.Менделеев (1870) сформулировал открытый им закон следующим образом: *«Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от их атомного веса»*

Заслуги Д.И.Менделеева.

1. Он рассматривал периодичность не одного какого-либо свойства, а всех свойств - химических и физических (в отличие от предшественников).

2. Он ввел длинные ряды и периоды - таблица не представляет собой аккуратного прямоугольника, что предусматривает возможности дальнейшего развития. 1895 - открыты инертные газы.

3. Он оставил пустые клетки в таблице, которые позднее были заполнены вновь открытыми элементами, причем их свойства с большой точностью совпадают с предсказанными Д.И.Менделеевым.

Экабор - скандий, 1879, Нильсен

Экаалюминий - 1875, галлий, Лекок де Буабодран

Экасилиций - 1885, германий, Винклер

4. Исправил атомные веса некоторых элементов, что потом было подтверждено экспериментально (Cr, In, Pt, Au, U)

5. Переставил некоторые элементы местами вопреки некоторой немонотонности в изменении атомных масс (никто еще не подозревал тогда о существовании изотопов). Te (127.60) он поставил перед иодом (126.90). А открытый гораздо позднее аргон (39.94) поставил в группу инертных газов перед калием (39.1).

В определении свойств Д.И.Менделеев пользовался правилом среднего арифметического. Например: какие свойства должен иметь H₂S?

H₂O

PH₃ H₂S HCl

H₂Se

Находясь между сильной кислотой HCl и PH₃, который ни основных ни кислотных свойств практически не проявляет, и между амфотерной водой и довольно сильной кислотой H₂Se он должен быть слабой кислотой.

Самое удивительное, что через много лет (1913) Мозли по данным характеристического рентгеновского излучения установил, что число положительных зарядов в ядре атома равно его порядковому номеру в таблице Д.И.Менделеева.

Современная формулировка периодического закона:

Физические и химические свойства простых веществ, а также формы и свойства сложных соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атома.

Какие, конкретно, свойства . Все. Для атомов - атомный радиус и объем, ионный радиус, ионизационный потенциал, Электроотрицательность, степени окисления... Для простых веществ и соединений (физ.) ковкость, твердость, коэффициент расширения, преломления, плотность; (хим.) металл - неметалл, формулы оксидов, гидридов, галогенидов; реакционная способность, теплоты образования соединений, сольватации и т.д. Но, наверное, главное, что стало известно сравнительно недавно - это мы можем на основании квантового подхода к строению атома и зная заряды атомов построить Периодическую таблицу, не глядя в учебник, и при этом получим все то, что предсказал Менделеев.

Возьмем 1H - 1e-, электронная конфигурация 1s¹; следующий атом 2He- 2e-, электронная конфигурация 1s². Уровень с главным квантовым числом 1 заполнен, надо заполнять следующий слой с n = 2, т.е. начинать новый период.

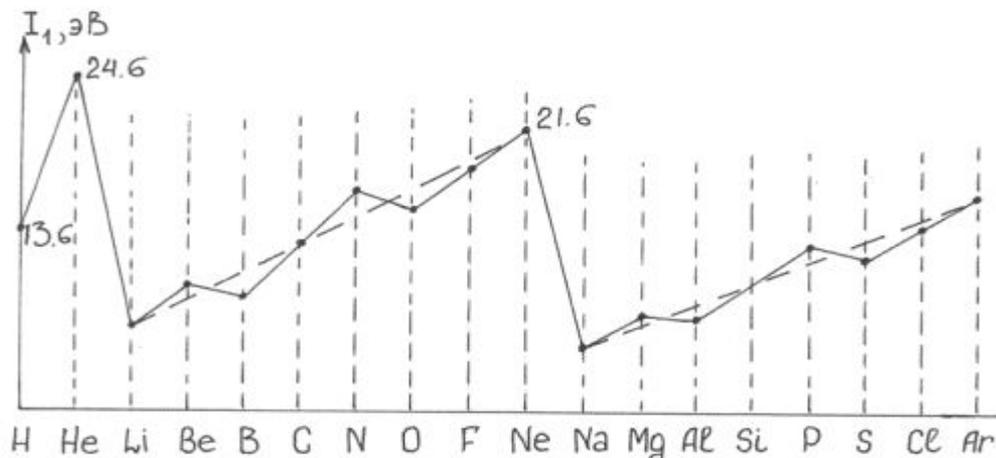
Во втором периоде заполняем 2s и 2p орбитали, их четыре, их емкость 8e-. Во втором периоде как раз восемь элементов.

Начинаем следующий, третий период – n = 3. Na:[Ne] 3s¹, Ar:[Ne] 3s²3p⁶. Далее по правилу Клячковского мы должны заполнять не 3d, а 4s уровень, т.е. начинать новый период. K:[Ar] 4s¹, Ca:[Ar]... 4s². Теперь начинается заполнение 3d орбиталей, их пять, следовательно таких d-элементов окажется десять. Sc:.... 3d¹4s², Zn: ... 3d¹⁰4s². Следует только учесть два обстоятельства 1.- электронные конфигурации атомов хрома и меди. Cr: вместо ...3d⁴4s² -3d⁵4s¹, Cu: вместо3d⁹4s² -3d¹⁰4s¹. Это связано с особой устойчивостью полузаполненных и полностью заполненных электронных оболочек.

2. - Хотя заполняется сначала 4s, а потом 3d орбиталь, при ионизации первыми уходят именно s-электроны. Co: ...3d⁷4s² → Co²⁺: 3d⁷4s⁰.

Закончив заполнять 3d-орбиталь, переходим к 4p (n + l = 5) и добираемся до Kr:....3d¹⁰4s²4p⁶. Дальше ситуация повторяется с d-электронами и f-электронами - 4d (n + l = 6), 4f (n + l = 7), в то время как 5s (n + l = 5). Сначала заполняется 5s (Rb, Sr), затем 4d (Y - Cd), и наконец 5p (n + l = 7, как и у 4d). Закончили на Xe: ...4d¹⁰5s²5p⁶. Теперь приходится заполнять 6s орбиталь, у нее n + l = 6, меньше, чем у 5d и 4f. После лантана La:5d¹6s² начинается заполнение 4f орбиталей и мы получаем 14 лантанидов. Все остальные электронные конфигурации студенты могут написать сами.

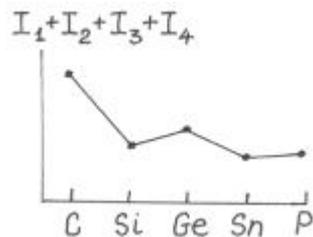
Периодичность изменения свойств легко продемонстрировать, двигаясь вдоль периода: Li - металл, далее металлические свойства убывают и фтор - неметалл, не говоря уже об инертных газах. Добавив еще один положительный заряд к ядру, опять получаем металл - натрий, свойства которого очень схожи со свойствами Li. Однако, даже в пределах периода, некоторые свойства меняются немонотонно. Пример: изменение первого потенциала ионизации.



Пример: изменение первого потенциала ионизации.

От лития к неону I_1 должен возрастать, поскольку увеличивается заряд ядра атомов и притягивание электронов. Это в общем и наблюдается. См. выше. Но при переходе от Be к B наблюдается падение I_1 . Причина - удаляется р-электрон, уровень которого выше на шкале энергии, чем у s-электрона. При переходе от N к O также наблюдается уменьшение I_1 . Это связано с удалением спаренного электрона с атома кислорода. Спаривание - процесс невыгодный, на него затрачивается энергия (см. правило Хунда). Удалить такой электрон энергетически дешевле. Наблюдаемая немонотонность свойств элементов в пределах периода называется "внутренней периодичностью".

Переходя к следующему периоду, ожидаем уменьшения I_1 у натрия по сравнению с литием, поскольку, хотя заряд ядра и растет, но внешние электроны экранированы от ядра слоем электронов остова. Это общая закономерность - в группе первый потенциал ионизации уменьшается с ростом порядкового номера элемента. Однако можно обнаружить свойства, которые немонотонно меняются и в пределах группы. Это называется "вторичной периодичностью". Вторичная периодичность связана с проникновением электронной плотности к ядру. (Ранее мы установили, что, например, s- электроны имеют n максимумов электронной плотности, и первый около ядра). Кстати, вторичная периодичность обычно и связана именно с s-электронами.



Рассмотрим сумму первых четырех потенциалов ионизации для элементов 4 группы ΣI_1 . Из рис. Видно, что наблюдается немонотонность при переходе от Si к Ge (между внешними электронами и ядром появляется слой 3d-электронов) а также при переходе от Sn к Pb (5d, 4f).

Таким образом мы получили первый мощный инструмент для изучения свойств химических элементов и их соединений. Этим инструментом мы будем пользоваться впоследствии, при изучении неорганической химии.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Основные типы химических связей

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются ковалентная и ионная связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей ($\Delta\chi$) элементов, участвующих в ее образовании:

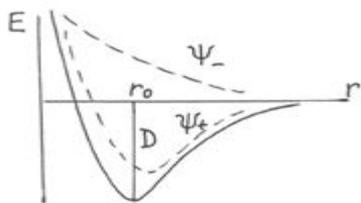
$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B, \text{ где } \chi_A \text{ и } \chi_B - \text{Электроотрицательность атомов A и B.}$$

Электроотрицательность - это способность атома притягивать электронную плотность от других атомов. Самый электроотрицательный элемент - фтор, самый электроположительный - франций.



Молекулой называется любое устойчивое образование из двух или более атомов. Простейшая нейтральная молекула - молекула водорода H_2 . Это молекула гомонуклеарная. Такие же молекулы образуют азот, галогены, кислород. Совокупность сил, удерживающих два атома водорода в молекуле H_2 , описывают словом связь. Эта связь сильна, поскольку при обычной температуре водород существует исключительно в виде молекул. Энергия связи составляет 432 кДж/моль. Как происходит образование связи? См.рис.

Когда атомы находятся далеко друг от друга, энергия их взаимодействия равна нулю. Если атомы сближаются возникают силы притяжения электронов к ядрам соседних атомов, электронные облака перекрываются, образуется связь, энергия системы понижается.



При дальнейшем сближении атомов преобладающую роль начинают играть силы отталкивания между ядрами. Энергия системы резко повышается. Минимум на энергетической кривой отвечает наиболее устойчивому межъядерному расстоянию в молекуле, а также показывает выигрыш в энергии такой системы по сравнению с энергией двух изолированных атомов.

Любая химическая связь образуется с выделением энергии, для ее разрыва требуется затратить энергию, равную энергии связи.

Как описать химическую связь? Это означает, что мы хотим получить правильное значение энергии связи и межатомные расстояния. Давно известны были соединения с полярной связью - соли, например. В них можно предположить, что более электроотрицательный атом отнимает электрон у менее электроотрицательного, после чего атомы притягиваются друг к другу за счет Кулоновского взаимодействия Na^+ и Cl^- . однако, для самого электроположительного атома Cs $I_1=3.89$ эВ, это надо затратить. А присоединение электрона к атому Cl с самым большим сродством к электрону дает выигрыш $E_a = 3.61$ эВ, т.е. затраты не окупаются. На самом деле ионная или близкая к таковой связь может существовать только в кристаллах, где каждый ион окружен несколькими противоионами, что резко увеличивает энергию всей решетки. Т.е. ионная связь характеризуется ненаправленностью, ненасыщенностью. Чем больше ионов противоположного знака вокруг данного иона, тем лучше. Все определяется т.н. стерическими факторами - размерами ионов, их отталкиванием. А что делать с молекулами, как гомоатомными (N_2), так и гетероатомными (HCl)? Льюис предложил следующее толкование. Каждая связь образуется в результате перекрывания электронов с образованием электронной пары, при этом каждый атом стремится получить оболочку ближайшего инертного газа и может считать обобществленные электроны своими. Например в молекуле водорода $H:H$. В молекуле HCl электронная пара оказывается сдвинутой к более электроотрицательному атому $H:Cl$.

Теория Льюиса близка к изображению связи в виде черточек, соединяющих атомы в графической формуле соединения $H-Cl$, $H-O-Cl$.

Но мы опять не имеем ни энергии, ни длины связи. Не поможет ли здесь квантовая химия?

Прежде всего, если уж уравнение Шредингера нельзя было решить для многоэлектронной одноцентровой задачи - атома, то конечно его нельзя решить для задачи, в которой два ядра и два электрона.

Химическая связь - это взаимодействие двух атомов, осуществляемое путем обмена электронами. При образовании химической связи атомы стремятся приобрести устойчивую восьмизлектронную (или двухэлектронную) внешнюю оболочку, соответствующую строению атома ближайшего инертного газа. Различают следующие виды химической связи: *ковалентная* (полярная и неполярная; обменная и донорно-акцепторная), *ионная*, *водородная* и *металлическая*.

Ковалентная связь

В органических соединениях этот тип связи является основным. Ковалентная связь возникает между атомами с относительно малыми различиями в электроотрицательностях ($\delta\chi < 2$), например: H-H, C-C, C-H, C-O, которые образуют химическую связь за счет общей электронной пары.

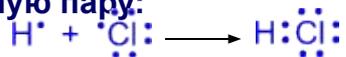
Связь, образованная путем обобществления пары электронов связываемых атомов, называется ковалентной. Эта связь может рассматриваться как электростатическое притяжение ядер двух атомов к общей электронной паре. Ковалентная связь, в отличие от ионной, обладает определенной направленностью (от атома к атому), и ее обозначают валентной чертой, символизирующей эту направленность: H-H, C-C, C-H, C-O.

Ионная связь точнее отражается знаками зарядов ионов: Na⁺Cl⁻

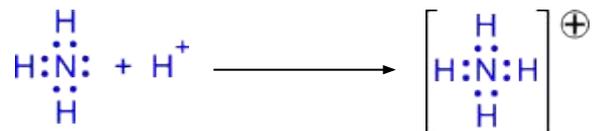
Для ковалентных соединений характерно молекулярное строение (молекулярные кристаллические решетки), они имеют относительно низкие температуры плавления и кипения. Такие соединения неполярные, плохо растворимы в воде, их растворы не проводят электрический ток.

Осуществляется ковалентная связь за счет электронной пары, принадлежащей обоим атомам. Различают обменный и донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.

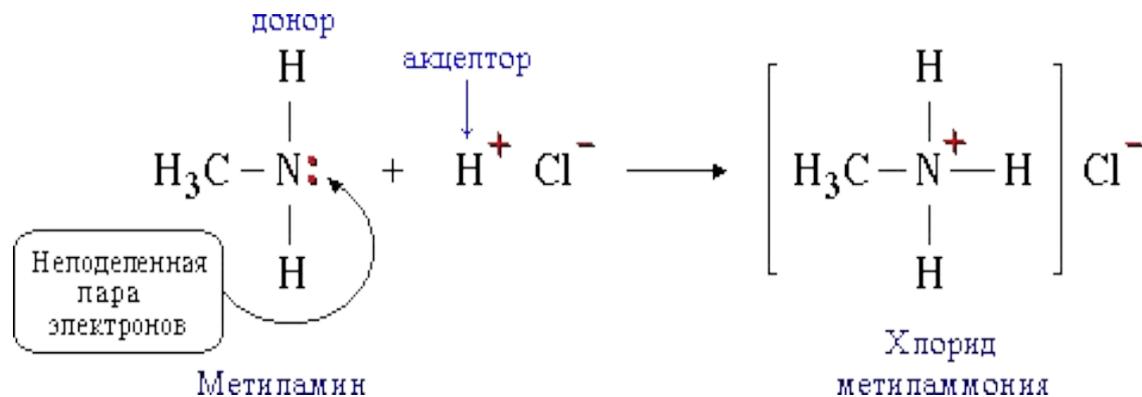
1) Обменный механизм. Каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару:



2) Донорно-акцепторный механизм. Один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет для этой пары свободную орбиталь;



Ковалентная связь, образуемая за счет пары электронов одного из атомов, т.е. по донорно-акцепторному механизму, называется **донорно-акцепторной**. Например, такая связь образуется между атомом азота в молекуле метиламина CH_3NH_2 и протоном H^+ кислоты HCl :

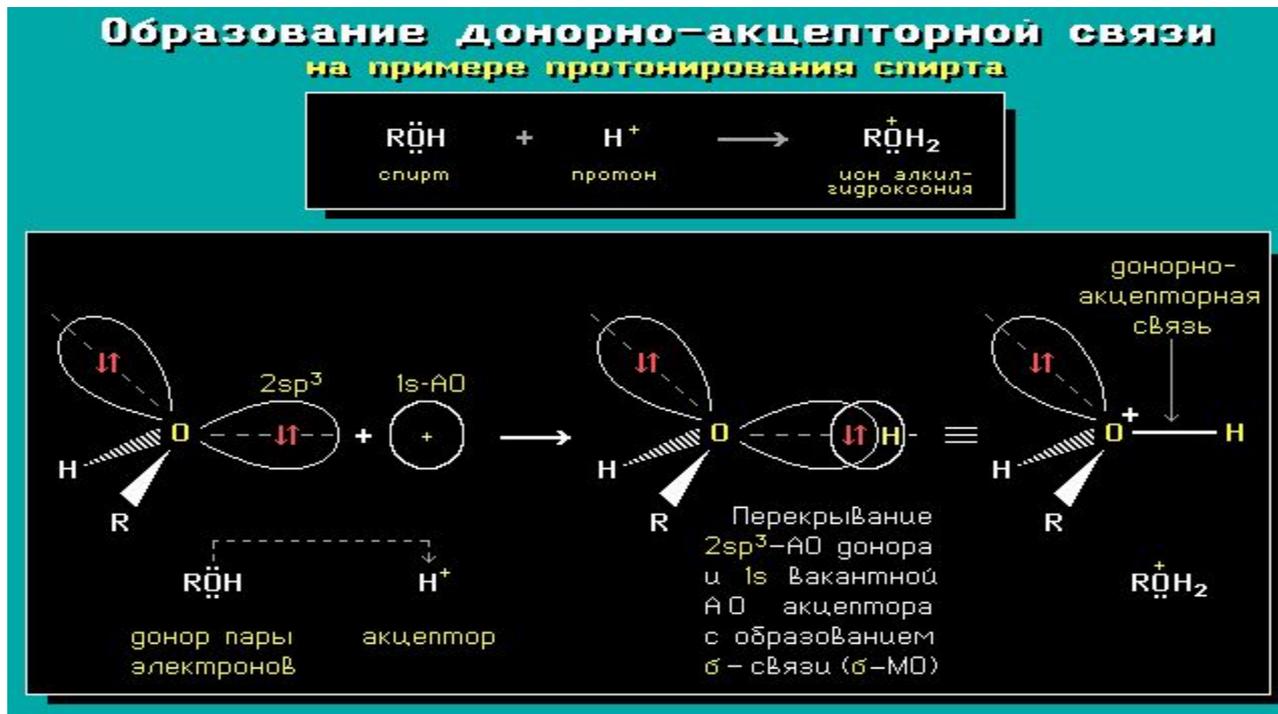


Атом азота отдает свою электронную пару на образование связи и выступает в роли донора, а протон предоставляет вакантную орбиталь, играя роль акцептора. Атом-донор при этом приобретает положительный заряд.

Донорно-акцепторная связь отличается только способом образования; по свойствам она одинакова остальными ковалентными связями.

Другой пример - протонирование

спирта:



Два атома могут обобществлять несколько пар электронов.

В этом случае говорят о *кратных связях*:



Если электронная плотность расположена симметрично между атомами, ковалентная связь называется неполярной.

Если электронная плотность смещена в сторону одного из атомов, то ковалентная связь называется полярной.

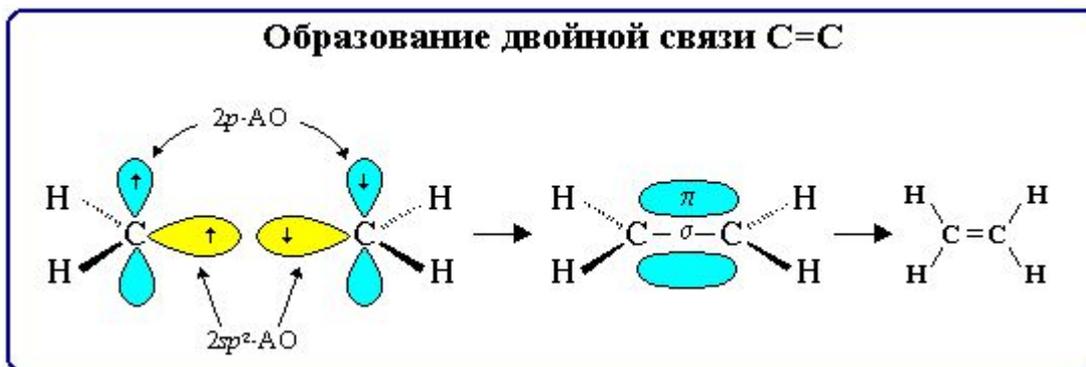
Полярность связи тем больше, чем больше разность электроотрицательностей атомов.

Кратные связи

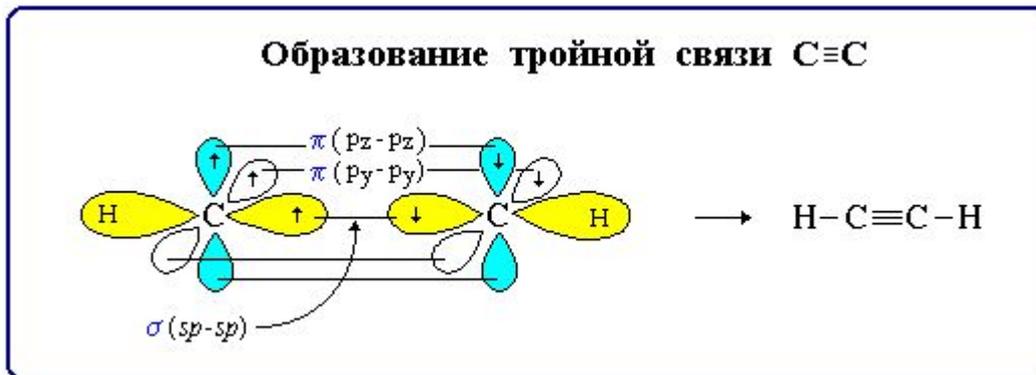
Встречающиеся в органических соединениях кратные связи (двойные или тройные):
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$; $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$; $\text{HC}\equiv\text{CH}$; $\text{RC}\equiv\text{N}$
образуются при обобществлении двумя атомами более чем одной пары электронов:
 $\text{H}_2\text{C}::\text{CH}_2$; $\text{R}_2\text{C}::\text{O}$; $\text{HC}:::\text{CH}$; $\text{RC}:::\text{N}$ и т.д.

Кратные связи являются сочетанием σ - и π -связей.

Двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связей и осуществляется 4-мя общими электронами.



Тройная связь является комбинацией из одной σ - и двух π -связей и включает в себя шесть электронов.



Число электронных пар, участвующих в образовании ковалентной связи называется **порядком связи**. Таким образом, порядок простой связи равен 1, двойной - 2, тройной - 3. В случае сопряженных (делокализованных) связей порядок связи отличается от этих целочисленных значений.

Свойства ковалентной связи

Характерные свойства ковалентной связи - направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость - определяют химические и физические свойства соединений.

Направленность связи обуславливает молекулярное строение органических веществ и геометрическую форму их молекул.

Углы между двумя связями называют валентными.

Насыщенность - способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов. По этому признаку ковалентные связи подразделяются на *неполярные* и *полярные*.

Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер.

Полярность и поляризуемость ковалентных связей определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

Характеристики ковалентной связи

Важными количественными характеристиками ковалентной связи являются *энергия связи*, ее *длина* и *дипольный момент*.

Энергия связи - энергия, выделяющаяся при ее образовании, или необходимая для разъединения двух связанных атомов. Энергия связи характеризует ее прочность.

Длина связи - расстояние между центрами связанных атомов. Чем меньше длина, тем прочнее химическая связь.

Дипольный момент связи (μ) - векторная величина, характеризующая полярность связи. Длина вектора равна произведению длины связи ℓ на эффективный заряд q , который приобретают атомы при смещении электронной плотности: $|\mu| = \ell \cdot q$.

Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному заряду. При векторном сложении дипольных моментов всех связей получают дипольный момент молекулы.

На характеристики связей влияет их кратность:

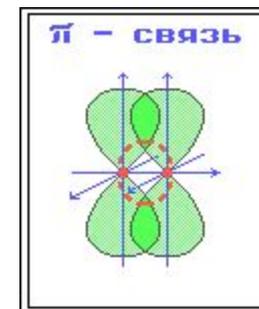
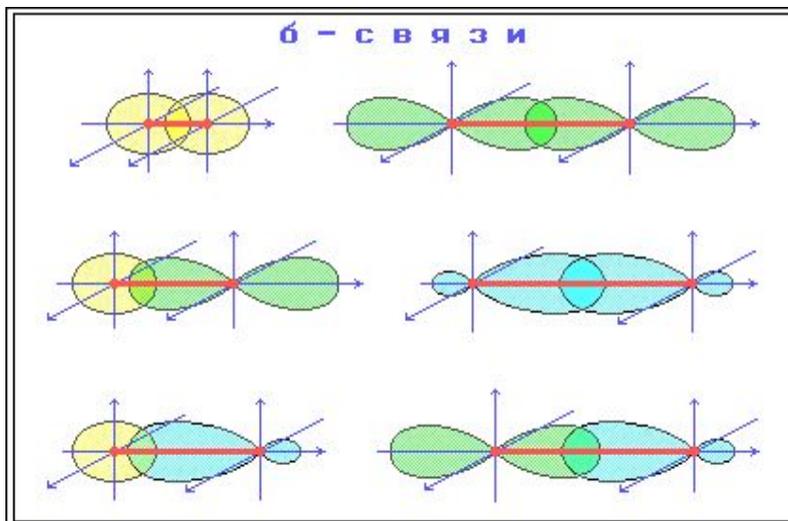
энергия связи увеличивается в ряду: C-C < C=C < C≡C

длина связи растет в обратном порядке: C≡C < C=C < C-C

σ - и π - СВЯЗИ

σ - **Связь** - ковалентная связь, образованная при перекрывании s -, p - и гибридных АО *вдоль оси*, соединяющей ядра связываемых атомов.

π - **Связь** - ковалентная связь, возникающая при **боковом** перекрывании негибридных p -АО. Такое перекрывание происходит вне прямой, соединяющей ядра атомов.



π -связи образуются между атомами, уже соединенными σ -связью.

Эта связь слабее σ -связи из-за менее полного перекрывания p -АО.

Различное строение σ - и π -молекулярных орбиталей определяет характерные особенности σ - и π -связей.

σ - Связь прочнее π - связи. Это обусловлено более эффективным перекрыванием АО при образовании σ - МО и нахождением σ - электронов между ядрами.

По σ - связям возможно *внутримолекулярное вращение* атомов, т.к. форма σ - МО допускает такое вращение без разрыва связи.

Электроны на π -МО, находясь вне межъядерного пространства, обладают большей подвижностью по сравнению с σ -электронами. Поэтому поляризуемость π -связи значительно выше, чем σ -связи.

Делокализованные π -связи.

Ковалентная связь считается *локализованной*, если ее электронная пара находится в поле двух ядер и связывает только два атома.

Делокализованная связь - связь, электронная пара которой рассредоточена между *несколькими* (более 2) ядрами атомов (подобие металлической связи).

Такая делокализация (рассредоточение) электронов характерна для сопряженных π -связей, т.е. кратных связей, чередующихся с одинарными.



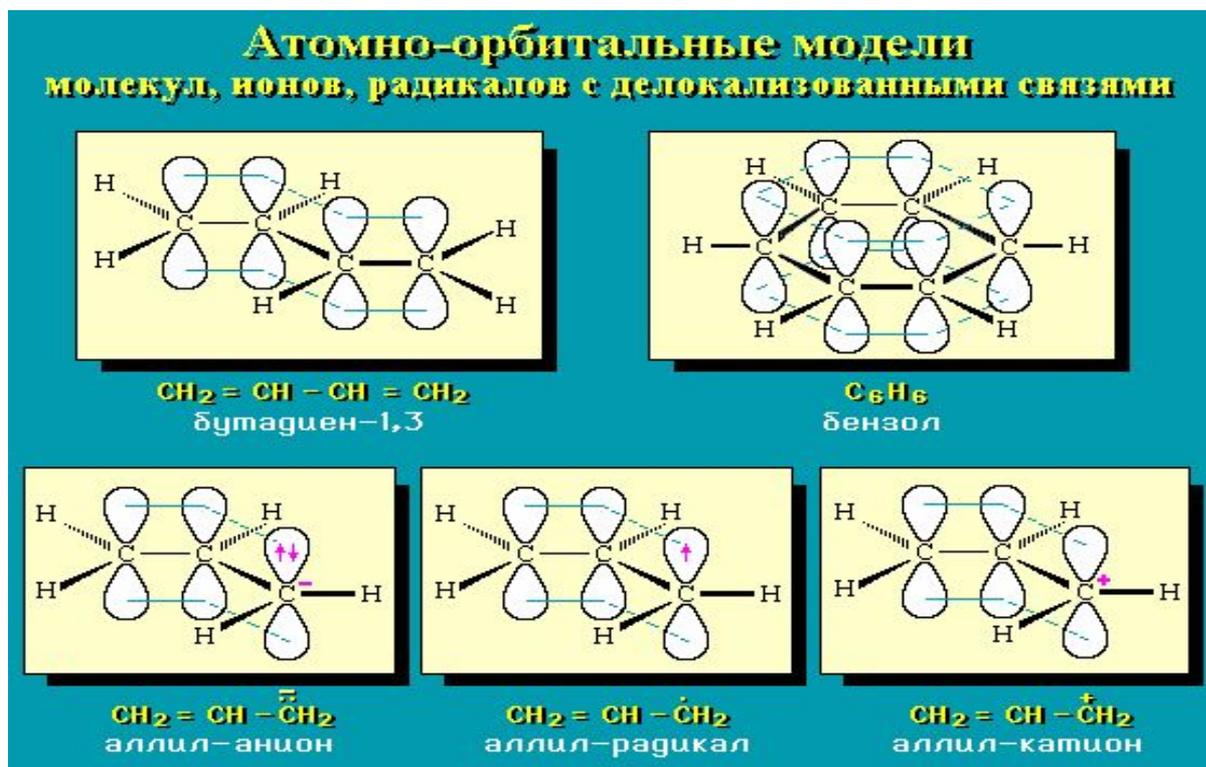
Рассредоточение электронов - энергетически выгодный процесс, т.к. приводит к снижению энергии молекулы.

Необходимым условием делокализации π -электронов является π -перекрывание p-АО соседних sp^2 - или sp -атомов, лежащих в одной плоскости. С помощью атомно-орбитальной модели можно показать, как происходит делокализация π -связей в молекуле бутадиена:

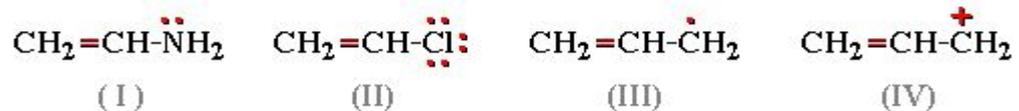


Делокализация π -электронов приводит к тому, что в сопряженной системе связи становятся нецелочисленными (дробными), т.е. ни двойными или тройными, ни одинарными. Иначе говоря, связи имеют *нецелочисленный порядок*.

Примеры соединений с делокализованными связями: бензол, другие органические соединения:



Система сопряжения может быть открытой или замкнутой и содержать атом (C, N, O, S, Cl и т.д.) с неподеленной электронной парой (I, II), с неспаренными электронами (III) или с вакантной p-АО (IV):



Неполярная ковалентная связь

Неполярная (симметричная) ковалентная связь - связь между атомами с практически равной электроотрицательностью ($0,4 > \delta\chi = 0$) и, следовательно, равномерным распределением электронной плотности между ядрами атомов.

Например: H - H, F - F, Cl - Cl, C - C.

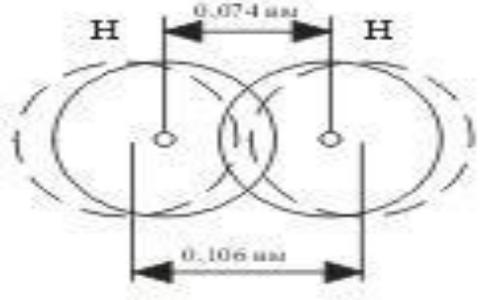


Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании молекулы водорода

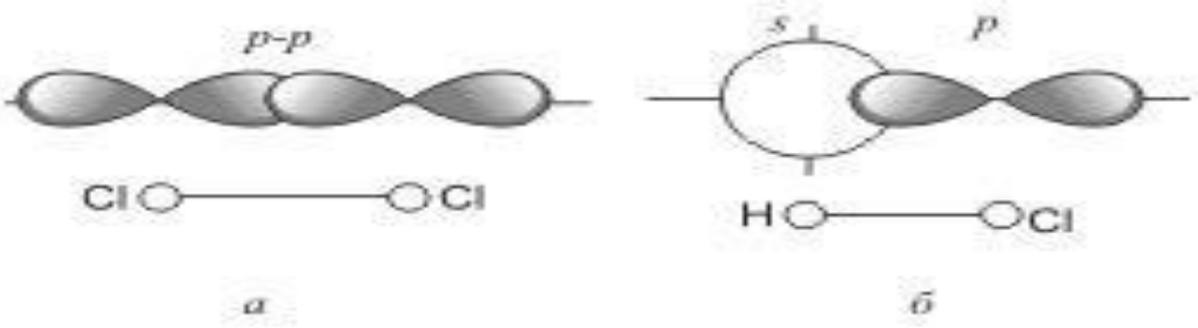


Схема образования химической связи в молекулах хлора Cl₂(а) и хлороводорода HCl (б)

- а) Дипольный момент таких связей Cl - Cl равен 0 молекула Cl₂ неполярная.
- б) Дипольный момент связи H - Cl равен 1,04 D молекула HCl полярная.

Связь C - H в предельных углеводородах (например, в CH₄) считается практически неполярной, т.к. $\delta\chi = 2.5_{(C)} - 2.1_{(H)} = 0,4$.

Следует отметить, что в **непредельных** углеводородах (CH₂=CH₂, H - C ≡ C - H, R - C ≡ C - H и т.п.)

Электроотрицательность углерода выше и связь C - H полярная, особенно если атом водорода связан с углеродом, имеющим тройную связь:
(H - C ≡ C - H, R - C ≡ C - H)

Полярная ковалентная связь

Полярная (несимметричная) ковалентная связь - связь между атомами с различной электроотрицательностью ($2 > \Delta\epsilon > 0.5$) и несимметричным распределением общей электронной пары. Электронная плотность такой связи смещена в сторону более электроотрицательного атома, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда δ^- (дельта минус), а на менее электроотрицательном атоме - частичного положительного заряда δ^+ (дельта плюс):

$C \delta^+ - Cl \delta^-$, $C \delta^+ - O \delta^-$, $C \delta^+ - N \delta^-$, $O \delta^- - H \delta^+$, $C \delta^- - Mg \delta^+$, $H \delta^+ - Cl \delta^-$

Направление смещения электронов обозначается также стрелкой:

$C \ominus Cl$, $C \ominus O$, $C \ominus N$, $O \leftarrow H$, $C \leftarrow Mg$, $H \leftarrow Cl$

Чем больше различие в электроотрицательности связываемых атомов, тем выше полярность связи и больше ее дипольный момент. Между противоположными по знаку частичными зарядами действуют дополнительные силы притяжения, увеличивая прочность связи.

Природа ковалентная связь

Как же происходит *обобществление электронов* при образовании ковалентной связи?

Электронная пара становится общей для связываемых атомов и притягивает их ядра при взаимном *объемном перекрывании атомных орбиталей* этих атомов. Поэтому более полным определением понятия ковалентной связи является следующее:

Связь, образованная путем обобществления пары электронов в результате перекрывания атомных орбиталей связываемых атомов, называется *ковалентной*.

Ионная связь

Химическая связь, основанная на электростатическом притяжении ионов, называется *ионной связью*.

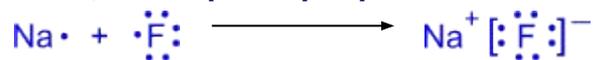
Такая связь возникает при большой разнице в электроотрицательностях связываемых атомов ($\delta\chi > 2$), когда менее электроотрицательный атом почти полностью отдает свои валентные электроны и превращается в катион, а другой, более электроотрицательный атом, эти электроны присоединяет и становится анионом. Например, в хлориде натрия NaCl разность электроотрицательностей атомов равна:

$$\delta\chi = 3.0_{(\text{Cl})} - 0.9_{(\text{Na})} = 2.1.$$

Атом Na (1 электрон на внешнем уровне) и атом Cl (7 внешних электронов) превращаются в ионы Na^+ и Cl^- с завершёнными внешними электронными оболочками (по 8 электронов), между которыми возникает электростатическое притяжение, т.е. ионная связь. Ионная связь не имеет пространственной направленности, так как каждый ион связан с некоторым числом противоположных ионов, сила действия которых зависит от расстояния (закон Кулона). Поэтому ионно-связанные соединения не имеют молекулярного строения и представляют собой твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки, с высокими температурами плавления и кипения, они высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны. Соединений с чисто ионными связями практически не существует.

В органических соединениях ионные связи встречаются довольно редко, т.к. атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать электроны с образованием ионов.

Ионы - это заряженные частицы, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов.



(фторид натрия состоит из ионов натрия Na^+ и фторид-ионов F^-)

Если разность электроотрицательностей атомов велика, то электронная пара, осуществляющая связь, переходит к одному из атомов, и оба атома превращаются в ионы. Химическая связь между ионами, осуществляемая за счет электростатического притяжения, называется *ионной связью*.

Как взаимодействуют атомные орбитали при образовании молекул?

1. При взаимодействии (перекрывании) атомных орбиталей, принадлежащих ДВУМ (или более) атомам, образуются молекулярные орбитали (МО). Причем их число равно числу исходных АО: n АО @ n МО.
2. Молекулярные орбитали заселяются обобществленными электронами и таким образом осуществляют ковалентную связь.
3. Образованию молекулярных орбиталей может предшествовать взаимодействие атомных орбиталей **ОДНОГО** атома, приводящее к гибридизации (смешению) этих орбиталей и возникновению гибридных АО. Гибридные орбитали в свою очередь могут участвовать в образовании молекулярных орбиталей, перекрываясь с атомными орбиталями других атомов.

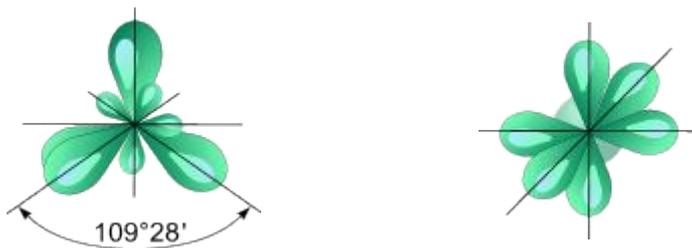
Гибридизация атомных орбиталей возможна лишь для атомов, образующих химические связи, но не для свободных атомов!

Гибридизация атомных орбиталей

См. файл образование молекул, внести дополнения.

Гибридизация орбиталей - это изменение формы некоторых орбиталей при образовании ковалентной связи для достижения эффективного перекрывания орбиталей

sp^3 - Гибридизация. Одна s- орбиталь и три p- орбитали превращаются в четыре одинаковые "гибридные" орбитали, угол между которыми равен $109^{\circ}28'$.



Молекулы, в которых осуществляется sp^3 - гибридизация, имеют тетраэдрическую геометрию (CH_4, NH_3).

Орбитальная модель атома в sp^3 -гибридизованном состоянии.



Для атома углерода и других элементов 2-го периода этот процесс происходит по схеме: $2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z = 4 (2sp^3)$

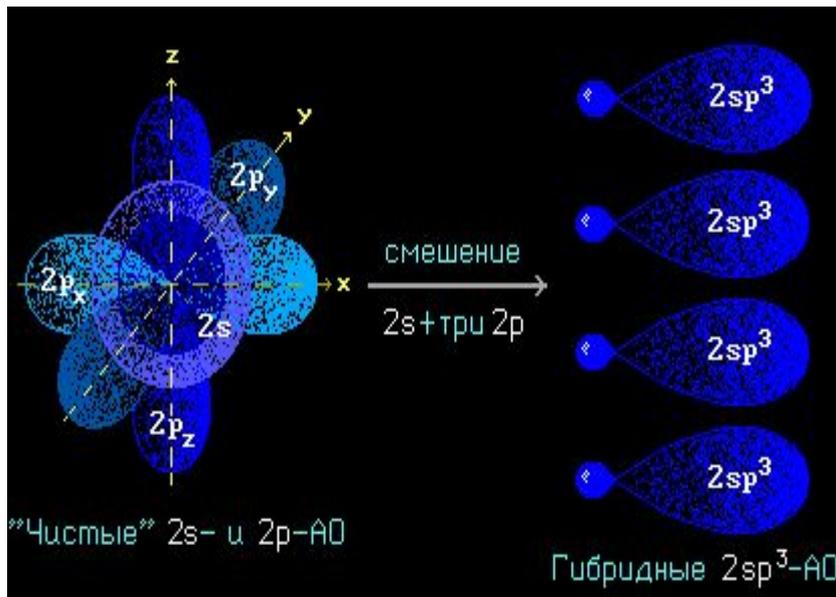


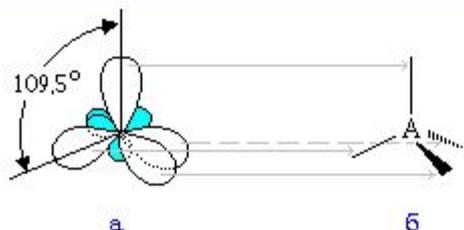
Схема sp^3 -гибридизации атомных орбиталей.



Оси sp^3 -гибридных орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра. Тетраэдрический угол между ними равен $109^\circ 28'$, что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов. Впервые идею о направленности единиц сродства (валентностей) атома углерода по углам тетраэдра независимо друг от друга выдвинули в 1874 г. [Вант-Гофф](#) и [Ле Бель](#). sp^3 -Орбитали могут образовывать четыре σ -связи с другими атомами или заполняться неподеленными парами электронов.

А как наглядно изобразить пространственное строение атома в sp^3 -состоянии на рисунке?

В этом случае sp^3 -гибридные орбитали изображают не электронными облаками, а прямыми линиями или клиньями в зависимости от пространственной ориентации орбитали. Такое схематическое изображение используется при написании стереохимических (пространственных) формул молекул.



Строение атома в sp^3 -гибризованном состоянии:

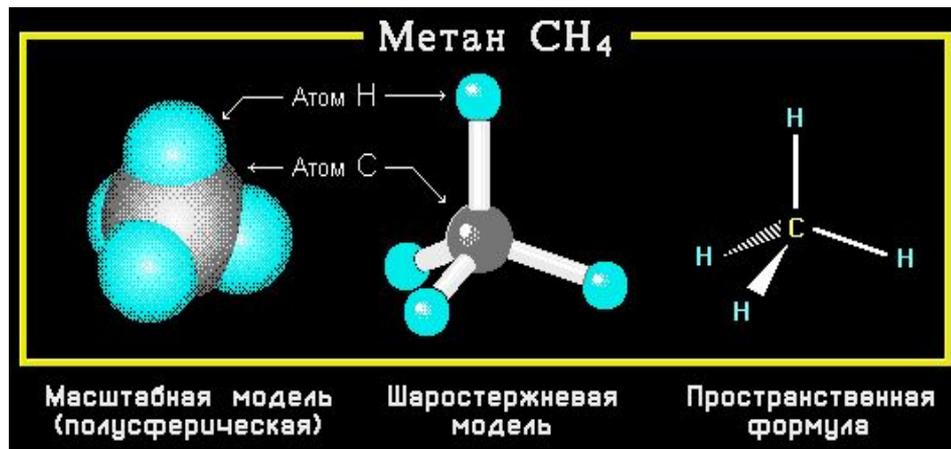
а - пространственная ориентация четырех sp^3 -АО;

б - схематическое изображение

(простые линии изображают оси орбиталей, расположенные в плоскости рисунка; штрихованный клин соответствует АО, направленной *за* плоскость; сплошной клин изображает АО, расположенную *над* плоскостью рисунка)

Переход от орбитальной модели (а) к пространственной формуле (б).

На примере молекулы метана показаны объемные модели и пространственная (стереохимическая) формула молекулы с sp^3 -углеродным атомом.





Модель молекулы метана

sp^3 -Гибризованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 4.

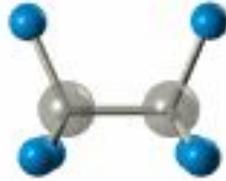
sp^3 -Гибридизация атомов в различных соединениях.

В каких случаях проявляется sp^3 -гибридизация?

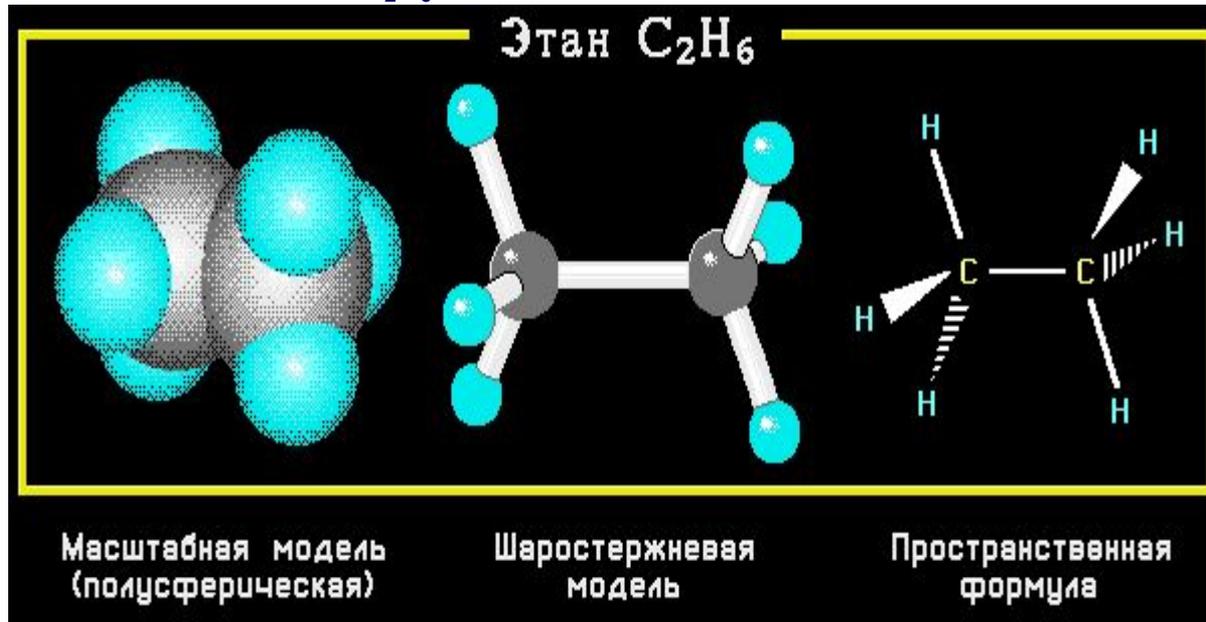
sp^3 -Состояние свойственно атомам, связанным с четырьмя другими атомами или неподеленными электронными парами (R – одновалентный радикал или атом).

Атом	C	N	O	F
Молекула	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R}-\ddot{\text{F}}:$
Анион	$\begin{array}{c} \text{R}-\ddot{\text{C}}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\ddot{\text{N}}:^- \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\ddot{\text{O}}:^- \\ \\ \text{R} \end{array}$	$:\ddot{\text{F}}:^-$
Катион	—	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\overset{+}{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\overset{+}{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	—

Строение молекулы этана C_2H_6 иллюстрируют модель

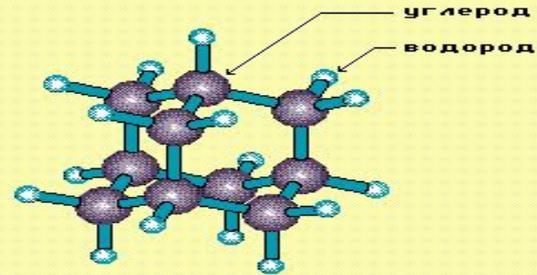
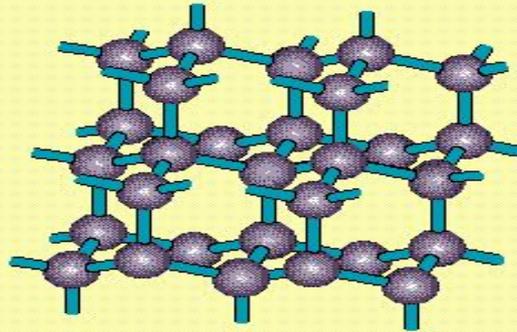


Модель молекулы этана
 C_2H_6



о σ -связи C-C происходит внутримолекулярное вращение. Углерод в sp^3 -гибридном состоянии встречается в простом веществе - [алмазе](#)

Строение алмаза



А д а м а н т а н

Пространственная решетка алмаза состоит из атомов углерода в sp^3 -гибризованном состоянии.

Ядро адамантана – структурная единица алмаза.

Это состояние характерно для атомов С, N, O и др., соединенных с другими атомами одинарными связями (sp^3 -атомы выделены красным цветом): CH_4 , RCH_3 , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , R_2O ; а также анионам типа: R_3C^- , RO^- и т.п. Следствием тетраэдрического строения sp^3 -атома является возможность существования двух оптических стереоизомеров-атома является возможность существования двух оптических стереоизомеров у соединения, содержащего такой атом с четырьмя разными заместителями (Вант-Гофф-атома является возможность существования двух оптических стереоизомеров у соединения, содержащего такой атом с четырьмя разными заместителями (Вант-Гофф, де Велл, 1874).

sp^2 -Гибридизация (плоскостно-тригональная)



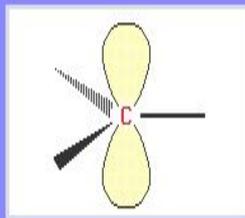
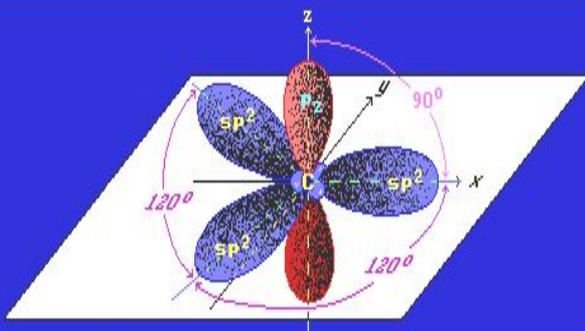
sp^2 -гибридизация. Одна s-орбиталь и две p-орбитали превращаются в три одинаковые "гибридные" орбитали, угол между осями которых равен 120° . Если связь образуется при перекрывании орбиталей по линии, соединяющей ядра атомов, она называется σ -связью. Если орбитали перекрываются вне линии, соединяющей ядра, то образуется π -связь. Три sp^2 -орбитали могут образовывать три σ -связи (BF_3 , $AlCl_3$). Еще одна связь (π -связь) может образоваться, если на p-орбитали, не участвующей в гибридизации, находится электрон (этилен C_2H_4).

Молекулы, в которых осуществляется sp^2 -гибридизация, имеют плоскую геометрию.

Для элементов 2-го периода процесс sp^2 -гибридизации происходит по схеме:

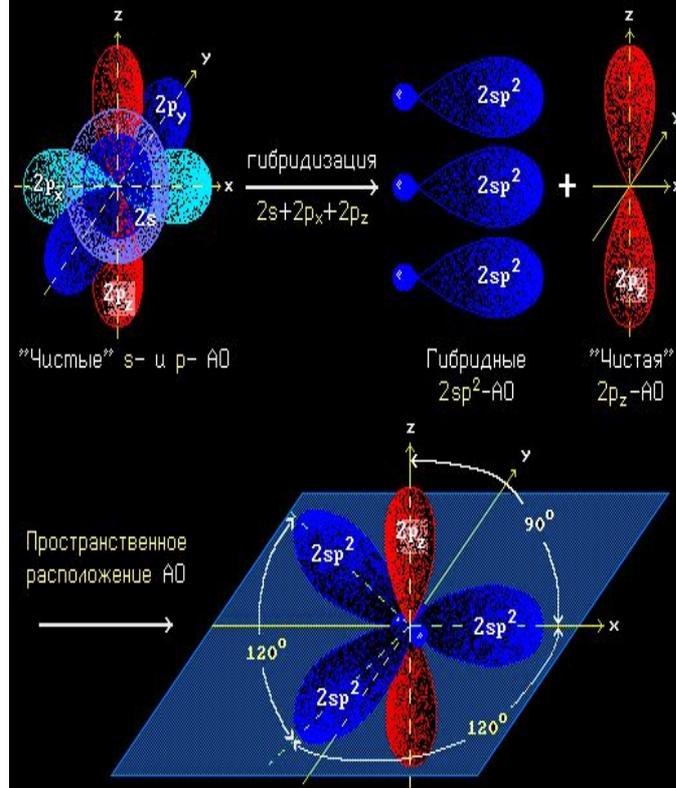
Рисунок sp^2 - гибридном состоянии

Строение атома углерода
в sp^2 -гибризованном состоянии

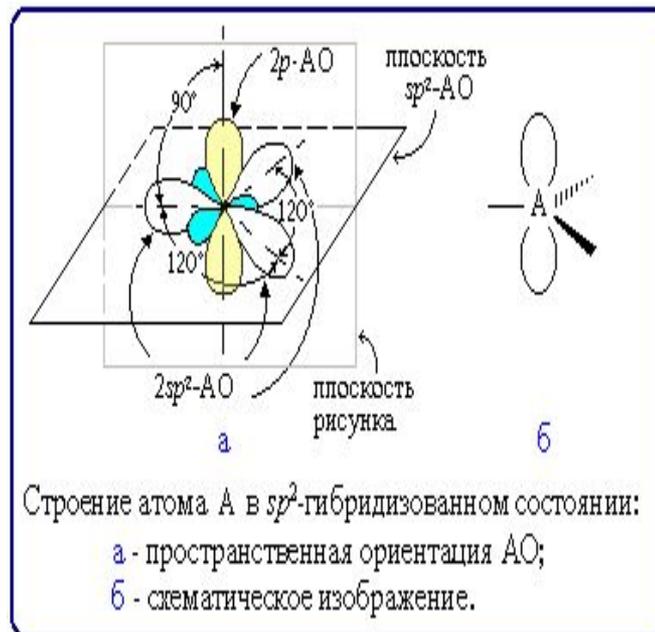


Схематическое изображение

sp^2 - Гибридизация

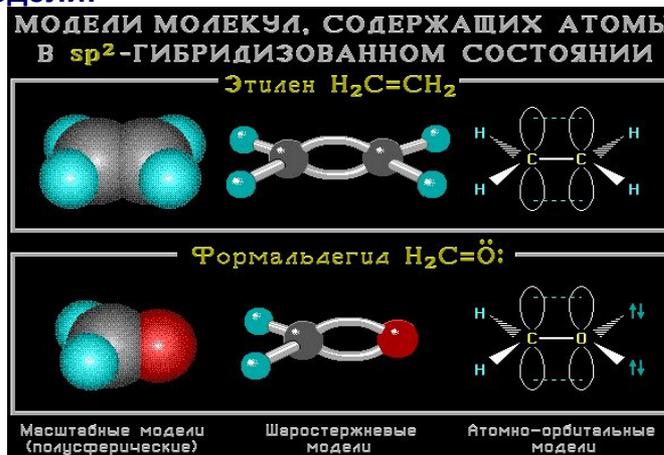


Для изображения пространственного строения атомов в sp^2 -состоянии используются те же приемы, что и в случае sp^3 -атомов:



Переход от орбитальной модели атома в sp^2 -гибридизованном состоянии (а) к пространственной формуле (б).

Строение молекул с sp^2 -атомами отражают их модели:



sp^2 -Гибризованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 3

Пример

В каких случаях проявляется sp^2 -гибридизация?

sp^2 -Состояние свойственно атомам, связанным с тремя другими атомами или неподеленными электронными парами.

Атом	C	N	O
Молекула		$R_2C=\overset{\cdot\cdot}{N}-H$	$R_2C=\overset{\cdot\cdot}{O}:$
Катион	$R-\overset{+}{C}-R$ $ $ R	$R_2C=\overset{+}{N}-H$ $ $ H	$R_2C=\overset{+}{O}:$ $ $ H
Свободный радикал	$R-\overset{\cdot}{C}-R$ $ $ R	—	—

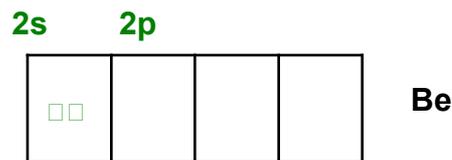
Углерод в sp^2 -гибридном состоянии образует простое вещество графит. Это состояние характерно для атомов C, N, O и др. с двойной связью (sp^2 -атомы выделены красным цветом): $H_2C=CH_2$ ([анимация](#)), $H_2C=CHR$, $R_2C=NR$, $R-N=N-R$, $R_2C=O$, $R-N=O$, а также для катионов типа R_3C^+ и свободных радикалов $R_3C\cdot$.

sp-Гибридизация (линейная)

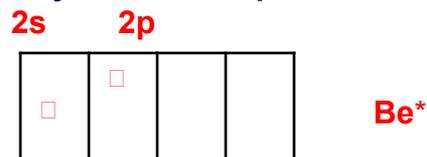
Рассмотрим строение молекулы BeCl_2 .

Электронная формула ${}_4\text{Be} - 1s^2 2s^2 2p^0$ – валентный электронный слой

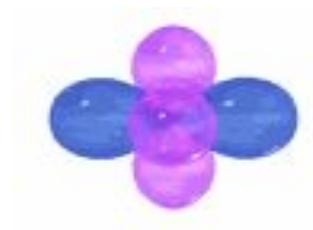
Бериллий - центральный атом



Be – в этом соединении двухвалентен, а валентность определяет число неспаренных электронов. В реакцию с хлором он вступает в возбужденном состоянии, при котором электроны распариваются. Электрон с 2s орбитали переходит на $2p_x$ орбиталь, p_y и p_z орбитали участие в образовании химической связи не принимают.



Одна S- и одна P-орбитали смешиваются, образуя две равноценные sp-орбитали гибридные орбитали, расположенные под углом 180° , т.е. на одной оси.



Гибридные sp-орбитали участвуют в образовании двух σ -связей. Две P-орбитали не гибридизованы и расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях:

P-орбитали образуют в соединениях две π -связи. Для элементов 2-го периода sp-гибридизация происходит по схеме:

$$2s + 2p_x = 2 (2sp)$$

$2p_y$ - и $2p_z$ - АО не изменяются.

sp - Гибридизация

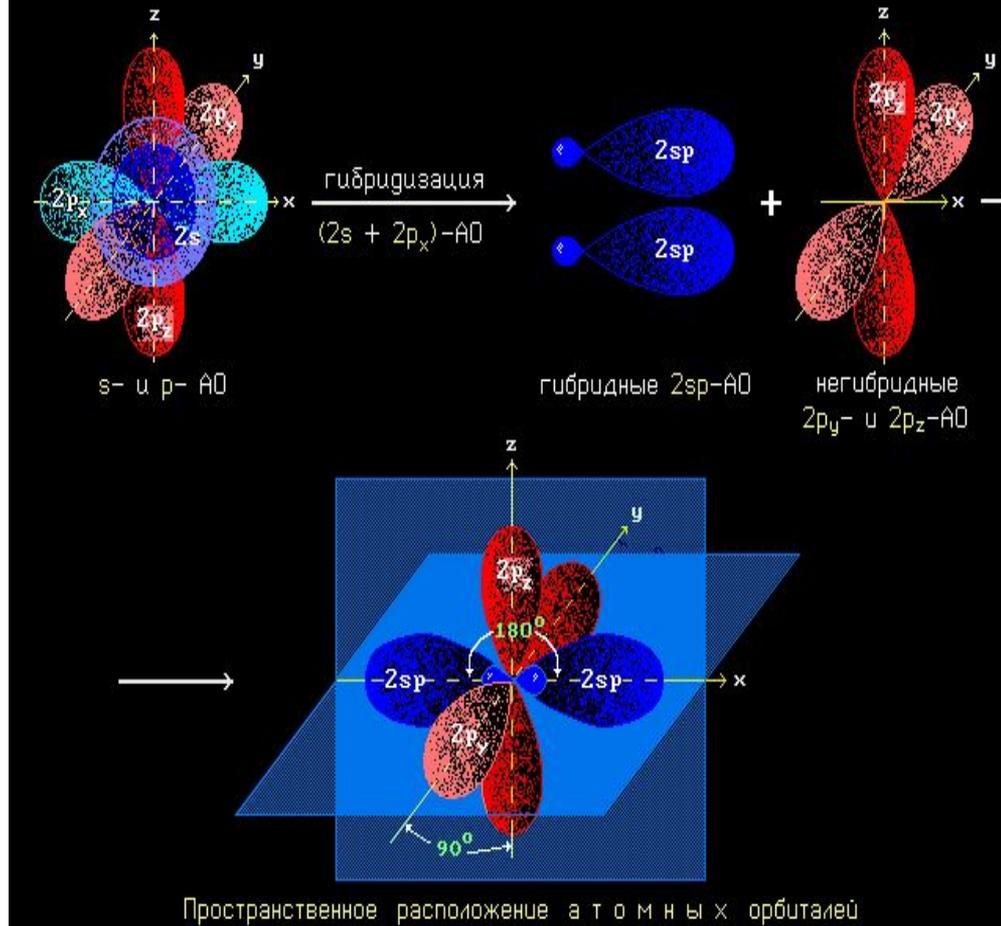
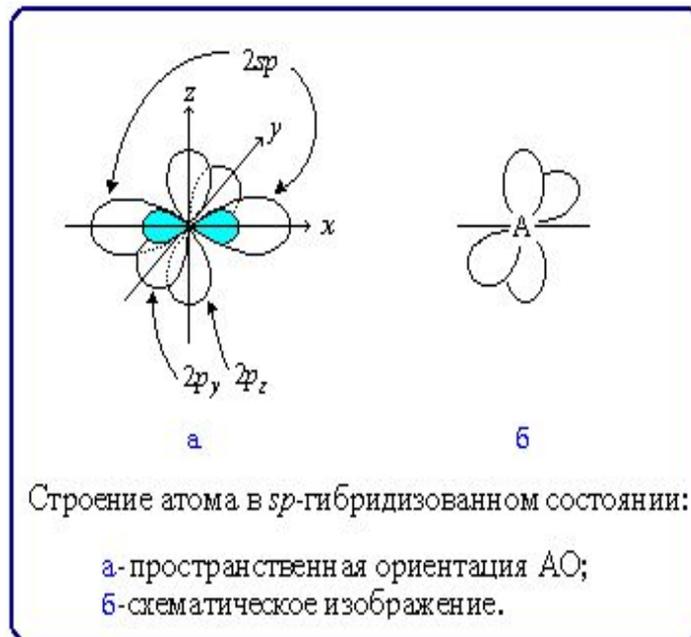
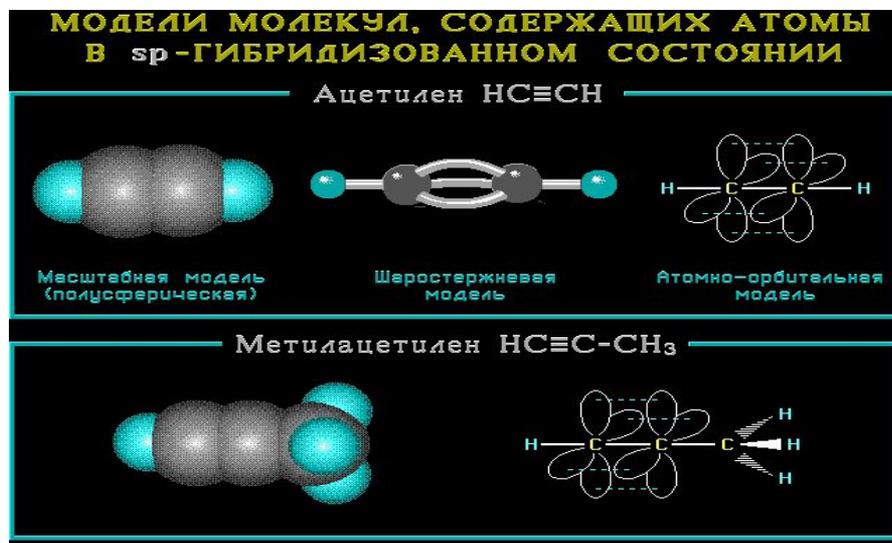


Схема sp-гибридизации

Для простоты изображения пространственного строения sp-атома обычно рисуют Р-орбитали в форме электронных облаков, а гибридные орбитали изображают прямыми линиями:



Строение молекул с sp -атомами отражают их модели:



sp-Гибризованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 2.

Углерод в *sp*-гибридном состоянии присутствует:

в соединениях с тройной связью ...HC≡CH, RC≡CR, RC≡N;

в соединениях типа R₂C=C=CR₂

в простом веществе - карбине, строение которого представляют формулами:

...-C≡C-C≡C-C≡... или ...=C=C=C=C=C= ...

Основные характеристики некоторых ковалентных связей

Связь	Тип гибридизации атома углерода	Энергия, кДж/моль	Длина, нм	Дипольный момент, D
C-C	<i>sp</i> ³	348	0,154	0
C=C	<i>sp</i> ²	620	0,133	0
C≡C	<i>sp</i>	814	0,120	0
C-H	<i>sp</i> ³	414	0,110	0,2
C-H	<i>sp</i>	435	0,107	1,1
C-O	<i>sp</i> ³	344	0,143	1,1
C=O	<i>sp</i> ²	708	0,121	2,40
C-Cl	<i>sp</i> ³	331	0,176	2,05
C-Br	<i>sp</i> ³	277	0,194	2,04
C-N	<i>sp</i> ³	293	0,147	0,4
O-H	-	460	0,096	1,51
N-H	-	390	0,101	1,4

Пример1. Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение

имеют молекулы типа AB_n , если связь в них образуется за счет sp -, sp^2 -, sp^3 - гибридизации орбиталей атома А?
Решение: Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только «чистых» АО, но и «смешанных», так называемых гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали (облака) новой одинаковой формы и одинаковой энергии. Число гибридных орбиталей (q) равно числу исходных. Ответ на поставленный вопрос отражен в табл.

Гибридизация орбиталей и пространственная конфигурация

Тип молекулы	Исходные орбитали атома А	Тип гибридизации	Число Гибридных орбиталей атома А	Пространственная конфигурация молекулы	Угол связи
AB_2 ($BeCl_2$)	$s + p$	sp	2	Линейная	180°
AB_3 (BCl_3)	$s + p + p$	sp^2	3	Треугольная	120°
AB_4 (CH_4)	$s + p + p + p$	sp^3	4	Тетраэдрическая	109°

Водородная связь

Водородная связь - это связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер.

Водородные связи (Н-связи)

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), испытывает недостаток электронов и поэтому способен взаимодействовать с неподеленной парой электронов другого электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. В результате возникает **водородная связь**, которая графически обозначается тремя точками:



Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия обычной связи более 100 кДж/моль, энергия водородной связи 20 - 40 кДж/моль) и в основном определяется электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиями

Длина связи, нм:



Энергия связи:

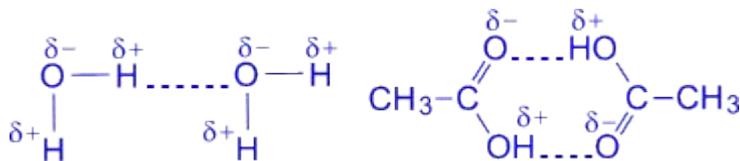
25 кДж/моль 10 кДж/моль

Н-связи влияют на физические и химические свойства

вещества.

Почему связи типа водородных не образуют атомы других элементов?

Это объясняется тем, силы электростатического притяжения разноименных концов диполей полярных связей (О-Н, N-Н и т.п.) довольно слабы и действуют лишь на малых расстояниях. Водород, обладая наименьшим атомным радиусом, позволяет сблизиться таким диполям настолько, что силы притяжения становятся заметными. Никакой другой элемент с большим атомным радиусом не способен к образованию подобных связей.



Водородная связь изображена точками

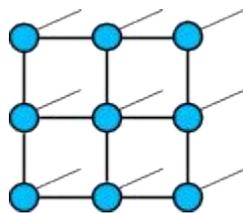
Наличие водородных связей объясняет высокие температуры кипения воды, спиртов, карбоновых кислот.

Металлическая связь

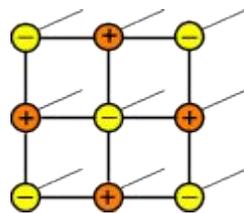
Валентные электроны металлов достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. Поэтому металл содержит ряд положительных ионов, расположенных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, свободно перемещающихся по всему кристаллу. Электроны в металле осуществляют связь между всеми атомами металла.

Ее суть состоит в том, что каждая связь рассматривается как состоящая из двух электронов и для каждого имеется атомная электронная функция ψ .

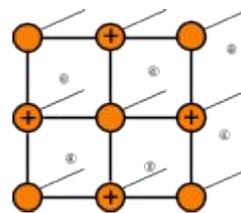
Виды кристаллических решеток



атомная



ионная



металлическая

Кристаллические решетки металлического типа содержат в узлах положительно заряженные ионы и нейтральные атомы; между ними передвигаются относительно свободные электроны.

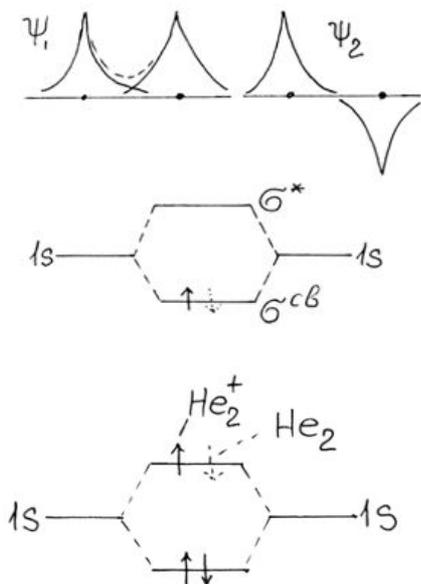
Металлическая связь. Делокализация электронов в металлах с образованием зон проводимости. Электроны подвижны, но ни в коем случае не бегут по проводнику (от Красноярска до Ст.Петербурга) а просто передают энергию друг другу, как цепочка шаров, которые толкнули с одного конца.

Метод молекулярных орбиталей

Считаем, что все электроны движутся в поле всех ядер, составляющих молекулу по неким молекулярным орбиталям.

Сначала строим орбитали, забыв про существование электронов, потом рассаживаем по ним электроны.

Как строим орбитали? Приближение ЛКАО - линейная комбинация атомных орбиталей (проще говоря их алгебраическая сумма с разными коэффициентами).



$$\psi = \sum c_i \phi_i \quad (1)$$

Рассмотрим молекулярный ион H_2^+

Правило: сколько взяли атомных орбиталей, столько получаем молекулярных.

$$\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$$

$$\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$$

Подставив в уравнение Шредингера, получим два уровня

энергии один ниже а другой выше исходных. Ниже -

связывающая орбиталь σ св, т.к. электрон, на нее попадающий, дает выигрыш в энергии -связь. Выше - разрыхляющая орбиталь σ^* .

Единственный электрон молекулярного иона H_2^+ садится на связывающую орбиталь и получаем химическую связь, пусть не очень прочную.

В молекуле H_2 два электрона, по принципу Паули они оба сядут на $\sigma_{\text{св}}$.

Тогда мы будем иметь электронную пару как и в методе ВС.

Кратность связи n определяется в методе МО как $S(\sigma_{\text{св}} - \sigma_{\text{разр}})$. т.е:

$$\text{H}_2^+ \quad \sigma_{\text{св}}^1 \quad n = 1/2$$

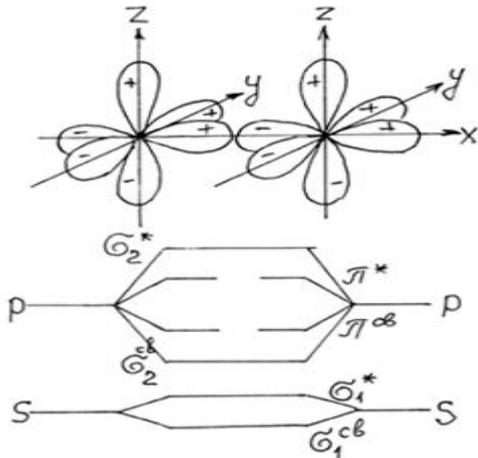
$$\text{H}_2 \quad \sigma_{\text{св}}^2 \quad n = 1$$

но! $\text{He}_2^+ \quad \sigma_{\text{св}}^2 \sigma_{\text{св}}^*1 \quad n = 1/2$ - может существовать,
в то время как $\text{He}_2 \quad \sigma_{\text{св}}^2 \sigma_{\text{св}}^*2 \quad n = 0$ - не может существовать.

Двухатомные молекулы элементов 2 периода

Для двухатомных молекул Li_2 - Ne_2 атомным базисом, т.е. теми орбиталями, которые могут принимать участие в связи будут валентные $2s$ и $3 2p$ орбитали от каждого атома. (Мы пока забыли кто сколько имеет электронов). Можно, конечно, подставить их все восемь в уравнение (1), но получится очень сложная матрица. Сделаем проще - воспользуемся некоторыми правилами создания молекулярных орбиталей.

1. Из n атомных орбиталей должны получить n молекулярных орбиталей.
2. Связывающие и разрыхляющие орбитали получаются в результате перекрывания атомных орбиталей.
3. Перекрывание определяется геометрией атомных орбиталей (грубо говоря, те орбитали, которые торчат в разные стороны, не перекрываются)
4. Перекрываются орбитали, близкие по энергии.
5. При рассаживании электронов будем руководствоваться принципами



минимума энергии, Паули и правилом Хунда.

Из рисунка видно, что перекрываются прежде всего $s - s$ и $p_x - p_x$. Но поскольку s и p имеют разную энергию, то в первом приближении можно считать, что они и перекрываются только друг с другом. Тогда:

$$1) \psi_1 = s_1 + s_2 \quad \sigma_{1x}^{CB}$$

$$2) \psi_2 = s_1 - s_2 \quad \sigma_1$$

$$3) \psi_3 = p_{x1} - p_{x2}$$

$$4) \psi_4 = p_{x1} + p_{x2}$$

σ_{2x}^{CB} (см. знаки ф-ий)
 σ_2

Теперь разберемся с p_y и p_z . Очевидно, что они

перекрываются только друг с другом и при этом по π типу. Это перекрывание меньше и орбитали меньше разъедутся по энергии. Также очевидно, что мы получим одинаковые по энергии орбитали.

$$5) \psi_5 = p_{y1} + p_{y2}$$

 π^{CB}

$$7) \psi_7 = p_{x1} + p_{x2}$$

 π^{CB}

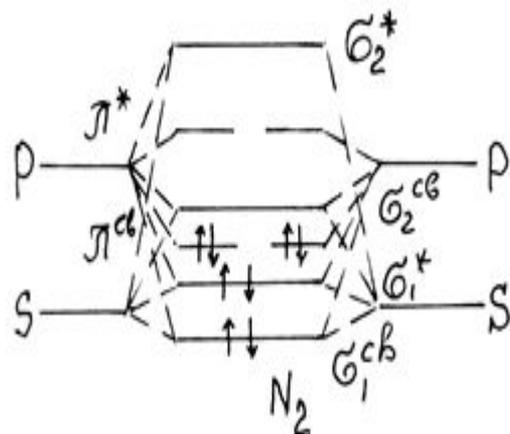
$$6) \psi_6 = p_{y1} - p_{y2}$$

 π^*

$$8) \psi_8 = p_{z1} - p_{z2}$$

 π^*

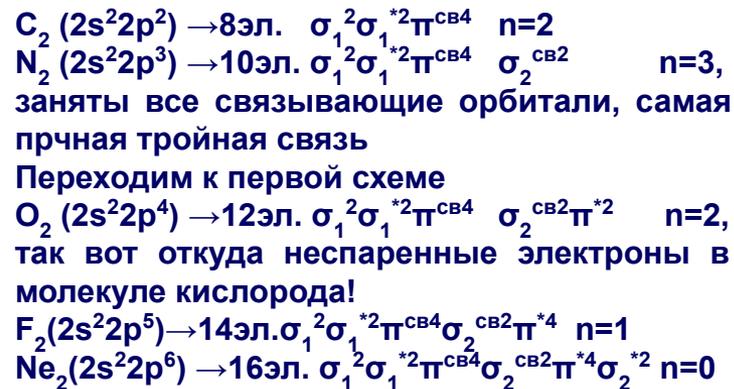
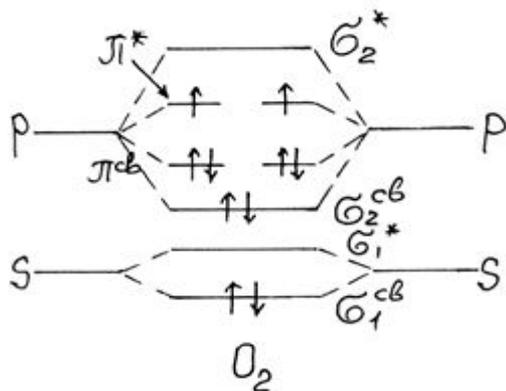
Получили 8 орбиталей как и требовалось. Но мы сделали одно предположение, которое может оказаться слишком орбиталей. В конце периода, действительно эти атомные орбитали сильно разнятся по энергии и это предположение рассматривать все вместе, что приводит к некоторому нарушению порядка МО - σ_2 связывающая и разрыхляющая σ_2^{CB} оказывается выше π^{CB} . См. рис. Вот теперь можно рассмотреть конкретно каждую молекулу.



$Li_2 (2s^1) \rightarrow 2 \text{эл.}$ σ_1^2 $n=1$ (действительно, в паре есть такие молекулы)

$Be_2 (2s^2) \rightarrow 4 \text{эл.}$ $\sigma_1^2 \sigma_1^{*2}$ $n=0$, нет молекулы Be_2

$B_2 (2s^2 2p^1) \rightarrow 6 \text{эл.}$ $\sigma_1^2 \sigma_1^{*2} \pi^{CB2}$ $n=1$, (вот где пригодилась вторая схема - B_2 в паре имеет 2 неспаренных электрона).



Молекула Ne_2 существовать не может. Но молекула NeF уже имеет право на существование, поскольку главное правило возможности существования молекул - количество электронов на связывающих орбиталях должно быть больше, чем на разрыхляющих.

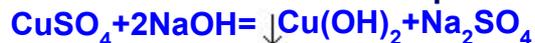
Вывод: МО объяснила нам существование электронодефицитных молекул (H_2^+), парамагнетизм молекулы кислорода, возможность инертных газов вступать в химические связи. Она объясняет особую прочность молекулы CO: в этой молекуле как и в молекуле азота 10 электронов (4 от C и 6 от O, но в методе МО не важно чьи были электроны), следовательно, связь в ней тройная.

Недостатки МО

- 1) Она не наглядна.
- 2) Не дает геометрии молекул.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные, или координационные, соединения относятся к многочисленному классу соединений, в состав которых могут входить как неорганические, так и органические соединения в виде нейтральных или заряженных частиц. По своей многочисленности они занимают второе место после органических соединений.



(голубой осадок) (раствор василькового цвета)

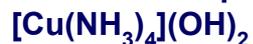
Такие соединения называются соединениями высшего порядка, или комплексными.

Современная координационная химия связана с именем швейцарского химика *А. Вернера*, сформулировавшего основные положения координационной теории (1893 г.).

По этой теории центром комплексного соединения является ион металла, как правило, d - элемента, реже p - элемент.

Центральный ион (атом) комплексного соединения называется комплексообразователем.

Координационными называют соединения, содержащие в одном из агрегатных состояний группу ионов или нейтральных молекул (лигандов), в определенном порядке размещенных (координированных) вокруг атома (иона) - комплексообразователя)



Лигандами могут быть нейтральные молекулы (NH_3 , H_2O , CO), кроме того, лигандами являются различные анионы, различные кислотные остатки (OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , CN^- , CNS^- и т.д.).

Число, стоящее за круглыми скобками внутренней сферы, называется *координационным числом*. Координационное число показывает, какое количество лигандов координирует вокруг себя данный комплексообразователь. Таким образом

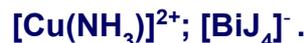
комплексообразователь имеет две характеристики:

заряд
число.

координационное

Комплексообразователь	Заряд	Координационное число
Ag^+	1	2
Cu^{2+}	2	4
Bi^{3+}	3	4

Комплексообразователь с лигандами образуют (внутреннюю сферу комплексного соединения), или комплексный ион.



Координационное число (число лигандов), как правило, равно удвоенному заряду центрального атома – комплексообразователя.

Заряд комплексного иона представляет собой алгебраическую сумму зарядов комплексообразователя и лигандов.

Система названий комплексных соединений

Название комплексного соединения зависит от того, катионом или анионом является внутренняя сфера.

Число лигандов каждого вида обозначается греческими числительными:

- 1-моно,
- 2-ди,
- 3-три,
- 4-тетра,
- 5-пента,
- 6- гекса.

Названия наиболее распространенных лигандов:

- NH₃-аммин,
- H₂O-аква,
- Cl⁻ - хлоро,
- NO₂--нитрито,
- CN⁻ -циано,
- S₂O₃²⁻--тиосульфато.

Если комплексный ион является катионом, то название соединения формируется следующим образом:

1. Анион внешней сферы.
2. Катион внутренней сферы:

координационное число,
лиганды,

комплексообразователь (русское название элемента в родительном падеже),
заряд комплексообразователя.

Отсюда:

- [Ag(NH₃)₂]Cl - хлорид диаммин серебра (1),
- [Cu(NH₃)₄](OH)₂ - гидроксид тетрааммин меди (2).

Если комплексный ион является анионом, то название соединения формируется следующим образом:

1. Комплексный анион:

- координационное число,
- лиганды,
- комплексообразователь (латинское название элемента, в котором окончание "ум" заменено на окончание "ат"),
- заряд комплексообразователя.

2. Катион внешней сферы.

Например:

K₃[BiI₄] - тетраиодовисмутат (III) калия.

Диссоциация комплексных соединений и ионов

Между ионом внешней и внутренней сфер возникает ионная связь, поэтому комплексные соединения диссоциируют на ионы необратимо:



Между комплексообразователем и лигандами возникает донорно-акцепторная связь (комплексообразователь - акцептор, лиганды - доноры), поэтому комплексный ион диссоциирует как слабый электролит:



Диссоциация комплексных ионов имеет количественную характеристику - константу нестойкости ($K_{н}$):

$$K_{н} = \frac{[Fe^{3+}]_p \cdot [CN^-]_p^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]_p}$$

В зависимости от константы нестойкости комплексные ионы подразделяются на нестойкие, устойчивые, очень устойчивые.

$K_{нест} \rightarrow$	$10^{-1} \div 10^{-3}$	$10^{-4} \div 10^{-20}$	$< 10^{-20}$
Устойчивость ком. ионов	Нестойкие	Устойчивые	Очень устойчивые
Способ разрушения	Разбавлением раствора	Химическим воздействием на лиганды	Практически неразрушимы

Чтобы разрушить комплексный ион, необходимо сместить его равновесие в сторону прямой реакции.

Так как при разбавлении растворов диссоциация усиливается, для разрушения неустойчивых комплексных ионов достаточно разбавить раствор водой.

Устойчивые комплексные ионы разрушают химическим воздействием, либо на комплексообразователь, либо на лиганды.

Это означает, что или комплексообразователь, или лиганды надо удалить из раствора в виде более труднорастворимого соединения, чем разрушаемый комплексный ион.

Например, надо разрушить устойчивый ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, имеющий $K_n = 10^{-8}$.

Если на раствор, содержащий данный ион, воздействовать раствором иодида калия, то ионы серебра будут удалены из раствора в виде AgI , имеющего произведение растворимости, равное 10^{-17} .

Если воздействовать азотной кислотой, то лиганды, молекулы NH_3 , будут связаны в комплексный ион $[\text{H}(\text{NH}_3)]^+$, константа нестойкости которого равна 10^{-14} . В обоих случаях понизится концентрация продуктов реакции:



и по принципу Ле Шателье равновесие реакции сместится в прямом направлении, в сторону разрушения комплексного иона. Процессы комплексообразования широко используются в аналитической химии. При выборе условий наиболее эффективного разделения ионов исходят из соотношения констант нестойкости образуемых ими комплексных соединений.

Классификация комплексных соединений

Комплексные соединения подразделяются на электролиты и неэлектролиты.

Комплексные неэлектролиты:

$[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^0$ -	третиоциано	же
+3 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$	триакватрихлоро	хр

Последнее соединение называется неоднородным комплексным соединением, так как комплексообразователь координирует вокруг себя различные лиганды.

Комплексообразователь	Заряд	Координационное число
Cr	3	6

Комплексные электролиты подразделяются на кислоты, гидроксиды и соли.

$\text{H}[\text{AuCl}_3]$ - трихлорозолотая кислота.

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ - гексахлороплатиновая кислота.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ - гидроксид тетрааммин меди (II).

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ - сульфат гексааммин никеля (II).

Комплексные соединения классифицируются по виду лигандов.

Если лигандами служат молекулы аммиака, комплексные соединения называются *аминокомплексами*.

Если лигандами служат молекулы H_2O , то комплексные соединения называются *аквакомплексами*.

Если лиганды – OH^- , то комплексные соединения называются *гидрокомплексами*.

Если лигандами служат любые кислотные остатки, то комплексные соединения называются *ацидокомплексами*.

Применение комплексных соединений

1. Из комплексных соединений добывают металлы, используемые для нанесения покрытий.
2. Многие металлы, особенно тяжелые, образуют с органическими соединениями комплексоны, т.е. происходит связывание токсичных металлов в комплексоны, что приводит к понижению их концентрации. Это используется для очистки загрязненной воды и для производства лекарств, которые выводят тяжелые металлы из организма.
3. Первые вещества, отнесенные к комплексным, использовались берлинским цехом художников как краски - турнбулиева синь и берлинская лазурь. Сегодня эти вещества используют в аналитической химии как реагенты на ионы Fe_2^+ и Fe_3^+ .
4. Гемоглобин и хлорофилл, без которых невозможно представить жизнь на Земле, - это тоже комплексные соединения.
5. На процессах комплексообразования основано отделение золота от пустой породы.
6. Фотографический процесс также немислим без комплексных соединений (рисунок).



ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Степень окисления

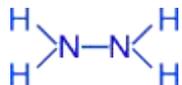
Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью - положительные.

Степень окисления - формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

Например:

N_2H_4 (гидразин)



степень окисления азота – -2; валентность азота – 3.

Расчет степени окисления

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0).
2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.
3. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов NaH , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ и пероксидов, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода -1).
4. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.

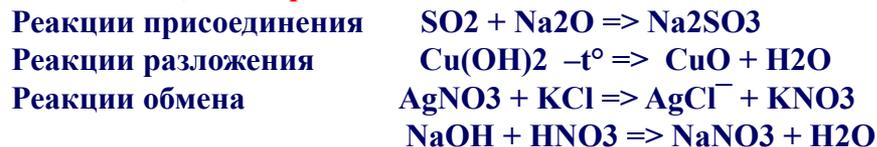
Примеры:



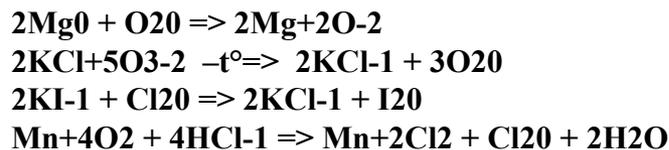
Реакции без и с изменением степени окисления

Существует два типа химических реакций:

A. Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:



B. Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений:



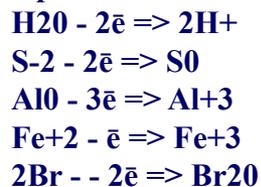
Такие реакции называются *окислительно - восстановительными*.

Окисление, восстановление

В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим.

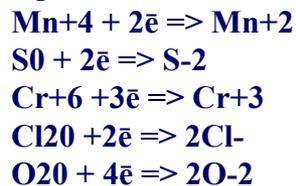
Процесс отдачи электронов – *окисление*.

При окислении степень окисления повышается:



Процесс присоединения электронов – *восстановление*.

При восстановлении степень окисления понижается.



Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются *окислителями*, которые отдают электроны – *восстановителями*.

Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершен восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов - (n-8) (где n- номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

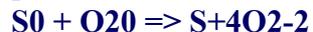
Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, уголь. Оксид углерода (II) Сероводород оксид серы (IV) сернистая кислота Галогеноводородные кислоты и их соли. Катионы металлов в низших степенях окисления: Азотистая кислота аммиак гидразин оксид азота(II) Катод при электролизе.	Галогены. Перманганат калия манганат калия оксид марганца (IV) Дихромат калия хромат калия Азотная кислота Серная кислота Оксид меди(II) оксид свинца(IV) оксид серебра пероксид водорода Хлорид железа(III) Бертоллегова соль Анод при электролизе.

Классификация окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



S - восстановитель; O₂ - окислитель



CO - восстановитель; CuO - окислитель



Zn - восстановитель; HCl - окислитель



KI - восстановитель; MnO₂ - окислитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления



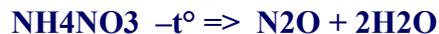
H₂S – восстановитель; H₂SO₃ – окислитель.

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при *термическом разложении* веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



Cl⁺⁵ - окислитель; O⁻² - восстановитель



N⁺⁵ - окислитель; N⁻³ - восстановитель



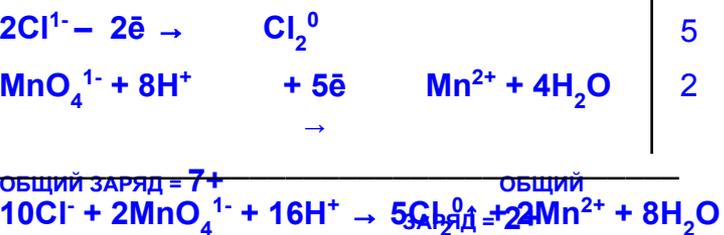
N⁺⁵ - окислитель; O⁻² – восстановитель

Опыт. Разложение дихромата аммония:



Cr⁺⁶ - окислитель; N⁻³ - восстановитель.

В. Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды:



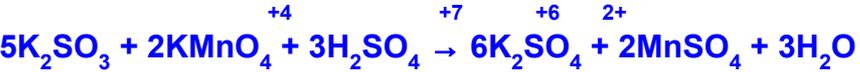
(для уравнивания ионной полуреакции используют H⁺ , OH⁻ или воду)

Типичные реакции окисления-восстановления

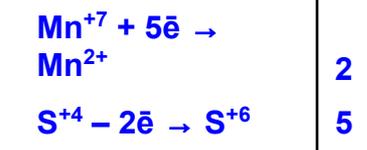
Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

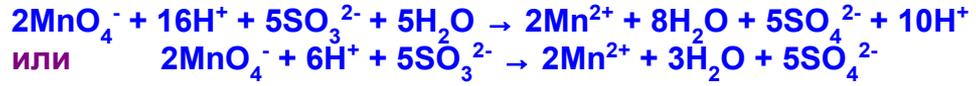
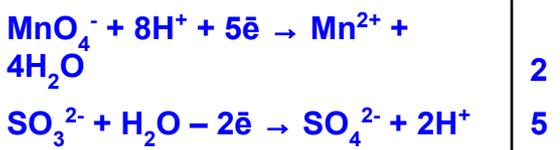
Реакции в кислой среде.



электронный баланс

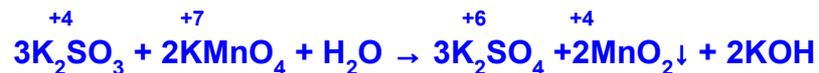


метод полуреакций

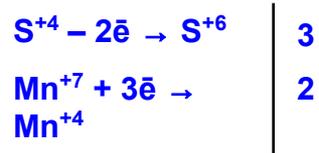


Фиолетовый раствор KMnO₄ обесцвечивается при добавлении раствора K₂SO₃.

Реакции в нейтральной среде

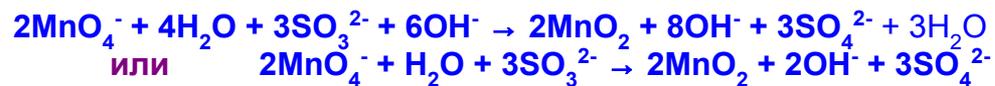
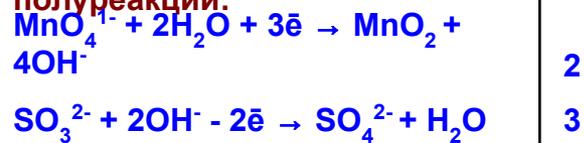


электронный баланс



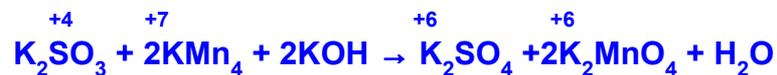
метод

полуреакций:

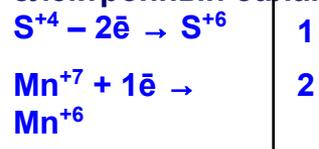


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

Реакции в щелочной среде.

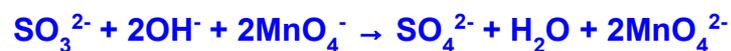
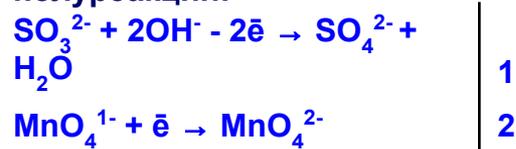


электронный баланс:



метод

полуреакций:



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .

Таким образом:

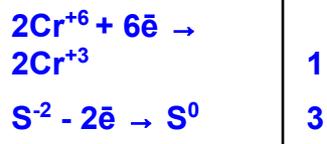


Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

Степень окисления хрома понижается с +6 до +3. Наблюдается изменение окраски реакционной массы с желто-оранжевого цвета до зеленого или фиолетового.

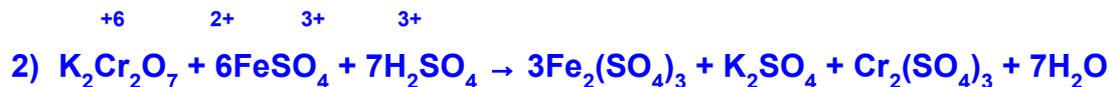
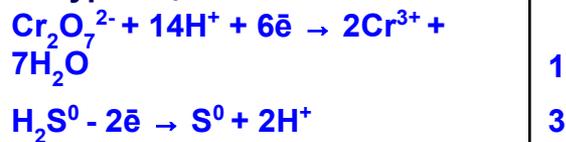


электронный баланс:

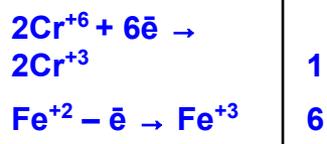


метод

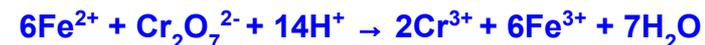
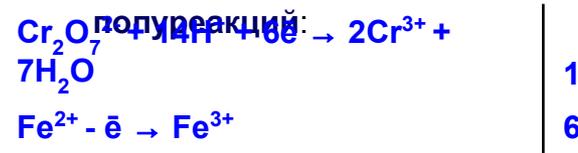
полуреакций:



электронный баланс:

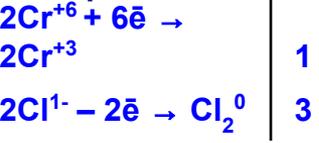


метод

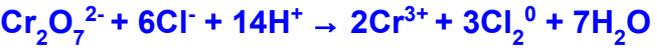
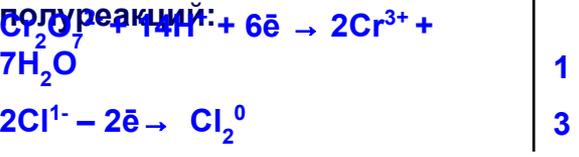




электронный баланс:

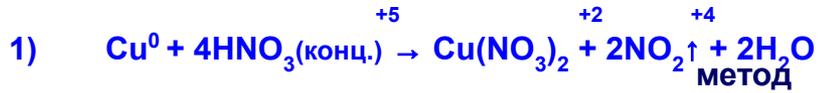
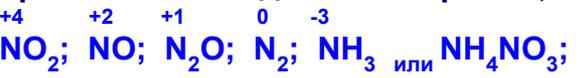


метод

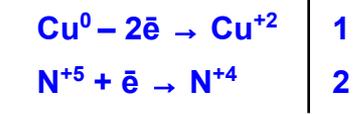


Окислительные свойства азотной кислоты

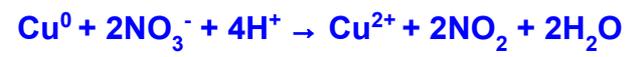
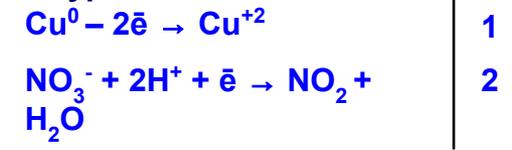
Окислителем в молекуле (см. также "Азотная кислота") азотной кислоты является N^{+5} , который в зависимости от концентрации HNO_3 и силы восстановителя (например, активности металла - см. также тему "Азотная кислота") принимает от 1 до 8 электронов, образуя

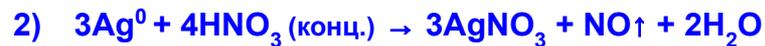


электронный баланс:



метод
полураций:



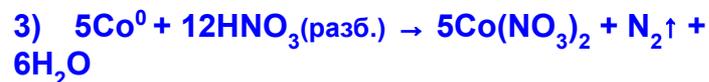
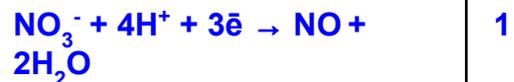


электронный баланс:



метод

полуреакций:

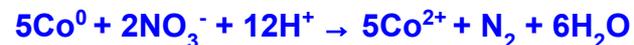


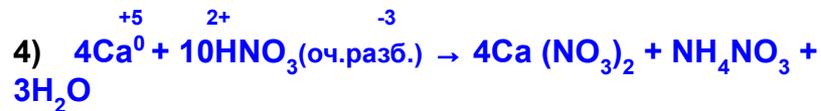
электронный баланс:



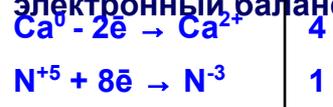
метод

полуреакций:



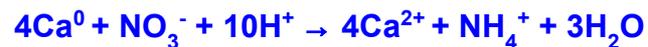
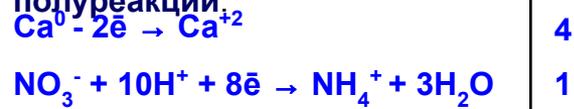


электронный баланс:

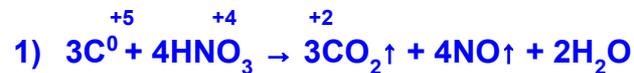


метод

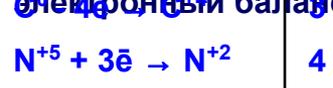
полуреакций:



При взаимодействии HNO_3 с неметаллами выделяется, как правило, NO:

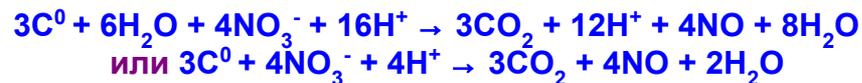
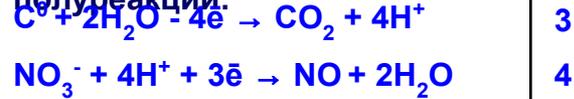


электронный баланс:



метод

полуреакций:



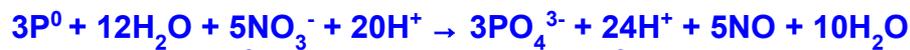


электронный баланс:



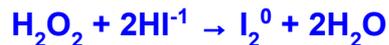
метод

полуреакций:

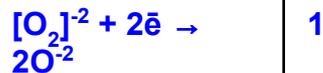


Пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях

1. Обычно пероксид водорода используют как окислитель:



электронный баланс:



метод

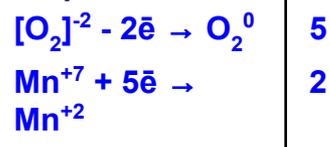
полуреакций:



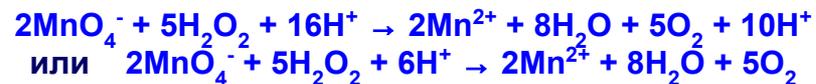
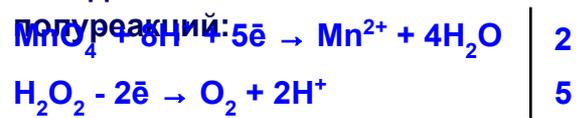
При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя кислород и воду



электронный баланс:



метод



Энергетика химических процессов. (термодинамические расчеты)

Тепловой эффект реакции

В ходе реакции происходит разрыв связей в исходных веществах и образование новых связей в продуктах реакции. Поскольку образование связи идет с выделением, а ее разрыв - с поглощением энергии, то химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Энергия выделяется, если рвущиеся связи в исходных веществах менее прочны, чем связи, образующиеся в продуктах реакции, в противном случае - энергия поглощается. Обычно энергия выделяется и поглощается в форме теплоты, т.е. химическая форма энергии преобразуется в тепловую. Таким образом, химические реакции сопровождаются *тепловыми эффектами*. *Тепловой эффект* - количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции.

Тепловой эффект обозначается символами Q или ΔH ($Q = -\Delta H$). Его величина соответствует разности между энергиями исходного и конечного состояний реакции:

$$\Delta H = H_{\text{кон.}} - H_{\text{исх.}} = E_{\text{кон.}} - E_{\text{исх.}}$$

Реакции, протекающие с выделением теплоты, проявляют положительный тепловой эффект ($Q > 0, \Delta H < 0$) и называются *экзотермическими*.

Реакции, которые идут с поглощением теплоты из окружающей среды ($Q < 0, \Delta H > 0$), т.е. с отрицательным тепловым эффектом, являются *эндотермическими*.



Энтальпия (H) и энергия
Гиббса

Энтальпия - энергосодержание системы, включает внутреннюю энергию и величину работы системы против внешних сил.

Термохимия-раздел термодинамики, посвящённый изучению тепловых эффектов реакций. Тепловой эффект реакции, измеренный при постоянных температуре и давлении, называют энтальпией реакции (ΔH) и выражают в килоджоулях (кДж).

Для экзотермических реакций $\Delta H < 0$, для эндотермических - $\Delta H > 0$. Энтальпию образования 1 моль данного вещества из простых веществ, измеренную при температуре 298 К (25° С) и давлении 101,825 кПа (1 атм), называют стандартной ΔH°_{298} (к Дж/моль). Энтальпии простых веществ условно принимают равными нулю.

В основе термохимических расчётов лежит закон Гесса (1840): тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода. Часто в термохимических расчётах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции ($\Delta H_{x.p.}$) равен сумме теплот образования $\Delta H_{обр.}$ продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ. С учётом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

В термохимических уравнениях указывают значение энтальпии химической реакции $\Delta H_{x.p.}$. При этом у формулы каждого вещества указывают его физическое состояние: газообразное (г), жидкое (ж), твёрдое кристаллическое (к).

В термохимических уравнениях тепловые эффекты реакций дают в расчёте на 1 моль исходного или конечного вещества. Поэтому здесь допускаются дробные коэффициенты. При химических реакциях проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации) - уменьшению H , а с другой стороны- к беспорядку (деагрегации). Первая тенденция растёт с понижением температуры, а вторая - с её повышением. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, названная энтропией S [Дж/(моль·К)]. Она является мерой неупорядоченности системы. Энтропия пропорциональна количеству вещества и возрастает с увеличением движения частиц при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, ослаблении или разрыве связей между атомами и т. п.

Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т. п. - ведут к уменьшению энтропии. Энтропия-функция состояния, т. е.

$$\Delta S_{x.p.} = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{исх}} \quad (2)$$

Общая движущая сила процесса складывается из двух сил: стремление к упорядочению (ΔH) и стремления к беспорядку (S). При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ общую движущую силу процесса (ΔG) можно представить следующим образом:

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

Энергия Гиббса ΔG , или изобарно-изотермический потенциал, также подчиняется следствию закона Гесса:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum \Delta G_{обр.}^{\text{прод}} - \sum G_{обр.}^{\text{прод}}$$

Самопроизвольно протекают процессы, идущие в сторону уменьшения любого потенциала и, в частности, в сторону уменьшения ΔG . При состоянии равновесия $\Delta G=0$; $\Delta H=T\Delta S$ температура начала равновесной реакции равна:

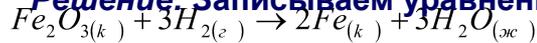
$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Стандартные теплоты образования ΔH^0_{298} некоторых веществ (энтальпии)

Вещество	Состояние	ΔH^0_{298} кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH^0_{298} кДж/моль
C_2H_2	г	+226,75	CO	г	-110,52
CS_2	г	+115,28	CH_3OH	г	-201,17
NO	г	+90,37	C_2H_5OH	г	-235,31
C_6H_6	г	+82,93	H_2O	г	-241,83
C_2H_4	г	+52,28	H_2O	ж	-285,83
H_2S	г	-20,15	NH_4Cl	к	-315,39
NH_3	г	-46,19	CO_2	г	-393,51
CH_4	г	-74,85	Fe_2O_3	к	-822,10
C_2H_6	г	-84,67	$Ca(OH)_2$	к	-986,50
HCl	г	-92,31	Al_2O_3	к	-1669,80

Пример 1. Возможно ли осуществление процесса восстановления металлического железа из оксида Fe_2O_3 действием водорода при стандартных условиях, ответ обоснуйте, предварительно рассчитав ΔH° и ΔS° реакции. При решении задач этого раздела см. таблицы.

Решение: Записываем уравнение реакции:



Из таблиц термодинамических величин берут значения ΔH°_{298} и S°_{298} для всех веществ, участвующих в реакции, учитывая, что ΔH простых веществ равны нулю.

По закону Гесса вычисляют $\Delta H^\circ_{x.p.}$:

$$\Delta H^\circ_{x.p.} = 3\Delta H^\circ_{H_2O} - \Delta H^\circ_{Fe_2O_3} = 3 \cdot (-285,3) - (-822,0) = -35,4 \text{ кДж / моль}$$

Аналогично вычисляют ΔS°_{298} , учитывая, что S° простых веществ не равны

нулю.

$$\Delta S^\circ_{x.p.} = (3S^\circ_{H_2O} + 2S^\circ_{Fe}) - (3S^\circ_{H_2} + S^\circ_{Fe_2O_3}) = 3 \cdot 70,1 + 2 \cdot 27,2 - 3 \cdot 130,5 - 90,0 = -213,8 \text{ Дж / К} \cdot \text{ моль}$$

т. к. ΔH° и ΔG° измеряются в кДж/моль, то значение ΔS° переводят в кДж/моль·К.

По формуле $\Delta G^\circ_{к.р} = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ вычисляют $\Delta G^\circ_{к.р}$

$$\Delta G^\circ_{x.p.} = -35,4 + 298 \cdot 0,2138 = 28,34 \text{ кДж / моль}$$

Положительное значение ΔG° ($\Delta G^\circ > 0$) указывает на невозможность восстановления Fe_2O_3 водородом в стандартных условиях.

**Стандартная энергия Гиббса образования
 ΔG°_{298} некоторых веществ**

Вещество	Состояние	ΔG°_{298} , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG°_{298} , кДж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	FeO	к	-244,3
CaCO ₃	к	-1128,75	H ₂ O	ж	-237,3
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	г	-228,59
BeCO ₃	к	-944,75	PbO ₂	к	-219,0
CaO	к	-604,2	CO	г	-137,27
BeO	к	-581,61	CH ₄	г	-50,79
BaO	к	-528,4	NO ₂	г	+51,84
CO ₂	г	-394,38	NO	г	+86,69
NaCl	к	-384,03	C ₂ H ₂	г	+209,20
ZnO	к	-318,2			

Пример 2. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий POCl₃ и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции,

Решение. Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых эффектов, называют термохимическими. В термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении Q_p , равные изменению энтальпии системы ΔH . Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения, отделяя его запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: г - газообразное, ж - жидкое, к — кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно. Если в результате реакции выделяется теплота, то $\Delta H < 0$. Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:

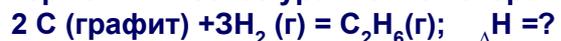
$$PCl_5(к) + H_2O(г) = POCl_3(ж) + 2HCl(г); \quad \Delta H_{х.р} = -111,4 \text{ кДж.}$$

Пример 8.1. Сакция термита этана. Выразите термодинамическое уравнение (ж);

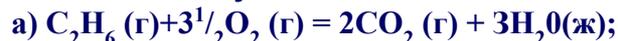
$$H_{x.p.} = -1559,87 \text{ кДж.}$$

Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (см.табл.).

Решение. Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т.е. 25°C (298 K) и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, и обозначают через ΔH_{298}° . Так как тепловой эффект с температурой изменяется незначительно, то здесь и в дальнейшем индексы опускаются и тепловой эффект обозначается через ΔH . Следовательно, нужно вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид:



исходя из следующих данных:

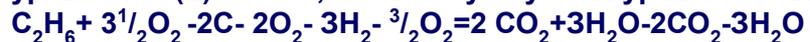


$$\Delta H = -1559,87 \text{ кДж};$$



На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями

можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Для получения искомого результата следует уравнение (б) умножить на 2, уравнение (в) — на 3, а затем сумму этих уравнений вычесть из уравнения (а):



$$\Delta H = -1559,87 - 2(-393,51) - 3(-285,84) = +84,67 \text{ кДж};$$

$$\Delta H = -1559,87 + 787,02 + 857,52; \quad \text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{C} + 3\text{H}_2;$$

$$\Delta H = +84,67 \text{ кДж.}$$

К тому же результату придём, если для решения задачи применить вывод из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^{\text{обр}} = -84,67 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H_{x.p.} = 2\Delta H_{\text{CO}_2} + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} - 3\frac{1}{2}\Delta H_{\text{O}_2}$$

Учитывая, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})}^{\text{обр}} = 2\Delta H_{\text{CO}_2} + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{x.p.}$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{обр}} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,87 = -84,67;$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{обр}} = -84,67 \text{ кДж.}$$

Пример 1. В каком состоянии энтропии 1 моль вещества больше: в кристаллическом или в парообразном при той же температуре?

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определённых точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объём 1 моль газа гораздо больше, чем объём 1 моль кристаллического вещества; возможность хаотического движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия 1 моль паров вещества больше энтропии 1 моль его кристаллов при одинаковой температуре.



Решение. Для ответа на вопрос следует вычислить ΔG^0_{289} прямой реакции. Значения ΔG^0_{289} соответствующих веществ приведены в таблице 6. Зная, что ΔG есть функция состояния и что ΔG для находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны нулю, находим ΔG_{289} процесса:

$$\Delta G^0_{289} = 2(-137,27) + 2(0) - (50,79 - 394,38) = +170,63 \text{ кДж.}$$

То что $\Delta G^0_{289} > 0$ указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 289 \text{ К}$ и равенстве давлений взятых газов $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм рт. ст. = 1 атм.).

Пример 3. На основании стандартных теплот образования (табл. и абсолютных стандартных энтропии веществ (табл.) вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$

Решение. $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$; ΔH и ΔS — функции состояния, поэтому $\Delta H^0_{\text{х.р}} = \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх}}$

$$\Delta S^0_{\text{х.р}} = \sum \Delta S^0_{\text{прод}} - \sum \Delta S^0_{\text{исх}}$$

$$\Delta H^0_{\text{х.р}} = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{ кДж};$$

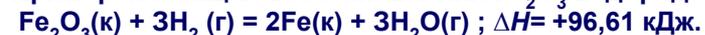
$$\Delta S^0_{\text{х.р}} = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,07639 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta G^0 = +2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \text{ кДж.}$$

Стандартные абсолютные энтропии S_{298}° некоторых веществ

Вещество	Состояние	S_{298}° Дж/(моль·К)	Вещество	Состояние	S_{298}° Дж/(моль·К)
C	Алмаз	2,44	H ₂ O	г	188,72
C	Графит	5,69	N ₂	г	191,49
Fe	к	27,2	NH ₃	г	192,50
Ti	к	30,7	CO	г	197,91
S	Ромб.	31,9	C ₂ H ₂	г	200,82
TiO ₂	к	50,3	O ₂	г	205,03
FeO	к	54,0	H ₂ S	г	205,64
H ₂ O	ж	69,94	NO	г	210,20
Fe ₂ O ₃	к	89,96	CO ₂	г	213,65
NH ₄ Cl	к	94,5	C ₂ H ₄	г	219,45
CH ₃ OH	ж	126,8	Cl ₂	г	222,95
H ₂	г	130,59	NO ₂	г	240,46
Fe ₃ O ₄	к	146,4	PCl ₃	г	311,66
CH ₄	г	186,19	PCl ₅	г	352,71
HCl	г	186,68			

Пример 4. Реакция восстановления Fe₂O₃ водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях,

если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж/(моль·К)}$? При какой температуре начнется восстановление Fe₂O₃?

Решение. Вычисляем ΔG° реакции:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\Delta H = T\Delta S; \quad T = \Delta H / \Delta S = 96,61 / 0,1387 = 696,5 \text{ К.}$$

Следовательно, при температуре $\approx 696,5 \text{ К}$ начнется реакция восстановления Fe₂O₃. Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Пример 5. Вычислите ΔH° , ΔS° и $\Delta G^\circ T$ реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температурах 500 и 1000 К?

Решение: :: $\Delta H^\circ \text{X.P.}$ и $\Delta S^\circ \text{X.P.}$ находим из соотношений (1) и (2) так же, как в примере 3:

$$\Delta H^\circ \text{X.P.} = [3(-110,52) + 2 \cdot 0] - [-822,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 + 822,10 =$$

$$+490,54 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^\circ \text{X.P.} = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,91) - (89,96 + 3 \cdot 5,69) = 541,1 \text{ Дж/К.}$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения $\Delta G^\circ T = \Delta H^\circ - T\Delta S$;

$$\Delta G^\circ 500 = 490,54 - 500 \cdot 541,1/1000 = +219,99 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^\circ 1000 = 490,54 - 1000 \cdot 541,1/1000 = -50,56 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G_{500} > 0$, а $\Delta G_{1000} < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 500 К.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическое равновесие.



Химическая кинетика-учение о скорости химических реакций. Скорость химической реакции измеряют по изменению молярной концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Скорость химической реакции зависит:

1. От природы реагирующих веществ, концентрации, температуры и действия катализатора. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом действующих масс: скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ

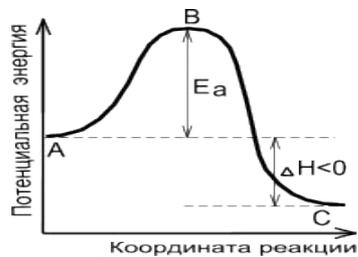
$$v' = K[A]^m[B]^n,$$

где- v' скорость реакции;

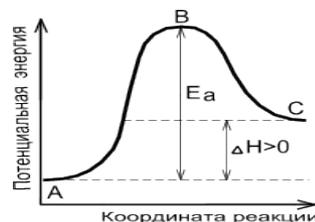
$[A][B]$ - молярные концентрации реагирующих веществ; m и n коэффициенты в уравнении реакции; K -константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ и температуры. Количественная зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{10}$$

Энергетическая диаграмма химической реакции



Экзотермическая реакция



Эндотермическая реакция

где T_2 и T_1 - температура реакции;
 v_2 и v_1 скорости реакции при данных температурах,
 γ - температурный коэффициент.

А - реагенты, В - активированный комплекс (переходное состояние), С - продукты.

Чем больше энергия активации E_a , тем сильнее возрастает скорость реакции при увеличении температуры.

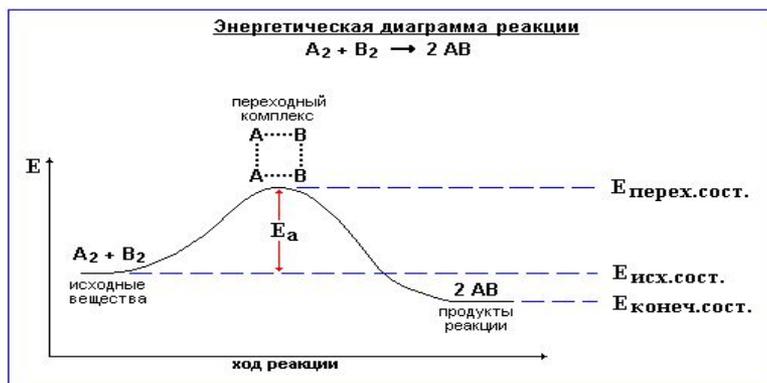
E_a - энергия активации, т.е. энергия, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы столкновение привело к химическому превращению.

2. От поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Для гетерогенных систем (когда вещества находятся в разных агрегатных состояниях), чем больше поверхность соприкосновения, тем быстрее протекает реакция. Поверхность твердых веществ может быть увеличена путем их измельчения, а для растворимых веществ - путем их растворения.

3. От энергии активации

Скорость химической реакции зависит от энергии ее активации. Эта энергия необходима для эффективного соударения молекул (частиц), приводящего к их взаимодействию.

Энергия активации (E_a) - энергия, необходимая для достижения системой переходного состояния, называемого активированным (или переходным) комплексом, который превращается в продукты реакции уже самопроизвольно



Изменение энергии в ходе реакции

Энергия активации E_a равна разности энергий переходного и исходного состояний: $E_a = E_{\text{перех. сост.}} - E_{\text{исх. сост.}}$

Чем меньше энергия активации реакции, тем выше ее скорость. Эта зависимость выражается уравнением Аррениуса, которое связывает константу скорости реакции k с E_a :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где **k** - константа скорости реакции;
e - основание натурального логарифма;
 E_a - энергия активации;
R - универсальная газовая постоянная;
T - температура по шкале Кельвина;
A - коэффициент пропорциональности.

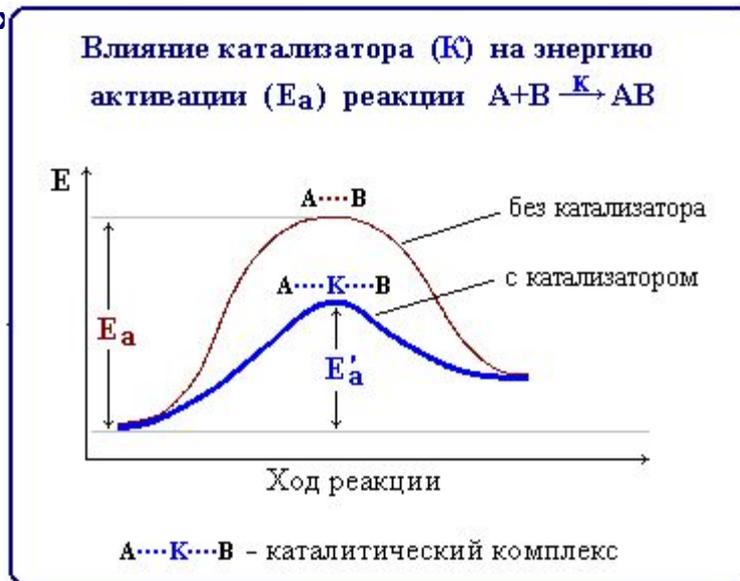
Катализ

Катализ - изменение скорости химической реакции в присутствии веществ, которые, участвуя в реакции, к моменту окончания процесса остаются количественно неизменными.

Вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается называется **катализатором**.

Катализ называется **положительным**, если скорость реакции увеличивается, и **отрицательным**, если скорость уменьшается. При **гомогенном катализе** реагенты и катализатор находятся в одной фазе (жидкой или газообразной), при **гетерогенном катализе** - в разных фазах (например, катализатор в твердом состоянии, а реагенты - в жидком или газообразном).

Механизм действия катализаторов, ускоряющих реакцию, связан с тем, что они снижают энергию активации реакции за счет образования промежуточных соединений с реагирующими веществами (каталитических комплексов), обладающих



Резко замедлить протекание нежелательных химических процессов, в ряде случаев можно добавляя в реакционную среду **ингибиторы** (явление "**отрицательного катализа**").

Химическое равновесие

Состояние равновесия характерно для обратимых химических реакций.

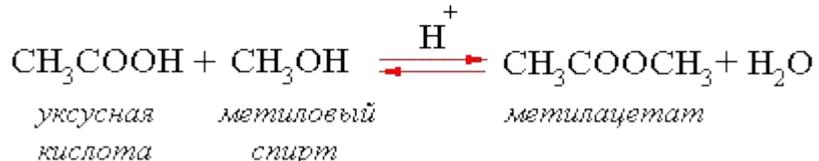
Обратимая реакция - химическая реакция, которая при одних и тех же условиях может идти в прямом и в обратном направлениях.

Необратимой называется реакция, которая идет практически до конца в одном направлении. **Примеры:**

Необратимая реакция



Обратимая реакция



Химическое равновесие - состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Концентрации всех веществ в состоянии равновесия (равновесные концентрации) постоянны. Химическое равновесие имеет *динамический* характер. Это значит, что и прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются.

Для **одностадийной** обратимой реакции



при равновесии выражения для скоростей прямой V_1 и обратной реакций V_2 имеют вид:

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad \text{и} \quad V_2 = k_2[C]^c[D]^d,$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ - равновесные молярные концентрации веществ А, В, С и D;

a, b, c и d - соответствующие стехиометрические коэффициенты (при условии, что реакция идет в одну стадию);

k_1 и k_2 -коэффициенты пропорциональности, называемые константами скоростей.

Из условия равновесия $V_1 = V_2$ следует:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Отсюда получаем выражение для константы равновесия k_p :

$$K_p = k_1/k_2 = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Чем выше величина k_p , тем больше в равновесной смеси продуктов прямой реакции.

Смещение равновесия в нужном направлении достигается изменением условий реакции (принцип Ле-Шателье).

Большинство химических реакций обратимы. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся

одинаковыми, наступает состояние химического равновесия. Для равновесной системы



математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$K_{равн} = \frac{[C]^p \cdot [D]^g}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

В такой форме закон действующих масс для обратимой реакции применим только в том случае, если система гомогенна. Реакции, в которых кроме газообразных и растворённых веществ участвуют также твёрдые вещества, происходят на поверхности твёрдого вещества, площадь которого практически не меняется. В этом случае концентрация твёрдого вещества принимается за постоянную величину и не входит в выражение скорости химической реакции и, следовательно, в выражение константы равновесия. В таких реакциях скорость зависит только от концентрации газообразных или растворённых веществ.

Изменение условий существования химического равновесия (температура, концентрация реагирующих веществ, давление) вызывает смещение химического равновесия. Направление, в котором смещается равновесие, определяется принципом Принцип Ле-Шателье. Если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие

1. Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молекул) и наоборот, уменьшение давления смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к увеличению объема, (т.е. к образованию большего числа молекул).

2. Увеличение температуры смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции (т.е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты) и наоборот, уменьшение температуры смещает положение равновесия в сторону экзотермической реакции, (т.е. в сторону реакции, протекающей с выделением теплоты).

3. Увеличение концентрации исходных веществ или удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции. Уменьшение концентраций исходных веществ равновесие смещает в сторону исходных веществ.

4. Катализаторы не влияют на положение равновесия.

Пример 1. Как изменится скорость прямой и обратной реакции:



если объём газовой смеси уменьшить в два раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение:

Примем

$$[\text{N}_2] = a; [\text{H}_2] = b; [\text{NH}_3] = c$$

обозначения:

$$v_{np} = Kab, \quad v_{обп} = Kc^2 \quad - \quad \text{концентрации до изменения объёма. Согласно закону}$$

следствие уменьшения объёма в 2 раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в два раза

Следовательно,

$$v'_{np} = K(2a)(2b)^3 = 16Kab^3$$

$$v'_{обп} = K(2c)^2 = 4Kc^2$$

Отсюда

а

$$\frac{v'_{np}}{v_{np}} = \frac{16Kab^3}{Kab} = 16, \quad \frac{v'_{обп}}{v_{обп}} = \frac{4Kc^2}{Kc^2} = 4$$

Равновесие системы сместилось в сторону образования аммиака.

Пример 2. Исходные концентрации йода и водорода равны соответственно 1 и 2 моль/дм³. Вычислите равновесные концентрации веществ при 450° С, если при этой температуре для реакции: $H_2 + I_2 = 2HI$ константа химического равновесия $K=50$.

Решение. Обозначим через $[I_2]$, $[H_2]$ равновесные концентрации йода и водорода (в моль/дм³). Пусть к моменту установления равновесия прореагировало количество (моль/дм³) водорода, равное X . Так как столько же прореагирует и йода, то количество образовавшегося йодистого водорода будет равно $2X$. Равновесная концентрация йода будет равна $1-X$, а равновесная концентрация водорода $-X$. Для данной обратимой реакции закон действующих масс выражается через константу равновесия:

$$K_{равн} = 50 = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{4X^2}{(1-X) \cdot (2-X)}$$

Отсюда $X=0,93$

Ответ: Равновесные концентрации веществ при

450° С:

$$[H_2] = (2 - 0,93) = 1,07 \text{ моль/дм}^3; \quad [I_2] = (1 - 0,93) = 0,07 \text{ моль/дм}^3$$

$$[HI] = (2 \cdot 0,93) = 1,86 \text{ моль/дм}^3$$

Пример 3. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе: $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$ если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действия масс скорости прямой и обратной реакции до изменения объема $v_{np} = Ka^2b$, $v_{обр} = K_1c^2$.

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$; $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости V' прямой и обратной реакции:

$$v'_{np} = K(3a)^2(3b) = 27Ka^2b; \quad v'_{обр} = K_1(3c)^2 = 9K_1c^2$$

Отсюда:

$$\frac{v'_{np}}{v_{np}} = \frac{27Ka^2b}{Ka^2b} = 27; \quad \frac{v'_{обр}}{v_{обр}} = \frac{9K_1c^2}{K_1c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной - только в девять раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

Пример 4. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70 С⁰, если температурной коэффициент реакции равен 2.

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле

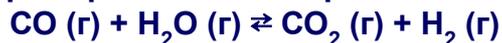
$$v_{T_2} = v_{T_1} 2^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$v_{T_2} = v_{T_1} 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{T_1} 2^4 = 16v_{T_1}$$

Следовательно, скорость реакции при температуре 70⁰ С больше скорости реакции

при температуре 30⁰ С в 16 раз.

Пример 5. Константа равновесия гомогенной системы



при 850°C равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации:

$[\text{CO}]_{\text{исх}} = 3$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 2$ моль/л.

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$v_{\text{пр}} = K_1 [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]; \quad v_{\text{обр}} = K_2 [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2];$$

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение K_p входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрация $[\text{CO}_2]_p = x$ моль/л. Согласно уравнению системы число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей (x моль/л) CO и H_2O расходуется для образования по x молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ

$$[\text{CO}_2]_p = [\text{H}_2]_p = x \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}]_p = (3-x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = (2-x) \text{ моль/л}.$$

Зная константу равновесия, находим значение x , а затем исходные концентрации всех веществ

$$x = 6 - 2x - 3x + x^2$$

$$5x = 6, \quad x = 1,2 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

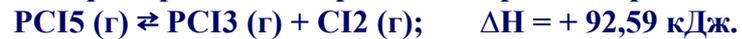
$$[\text{CO}_2]_p = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2]_p = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}]_p = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л}.$$

Пример 6. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции — разложения PCl_5 ?

Решение. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

РАСТВОРЫ

способы выражения концентрации растворов.

Растворами называют гомогенные системы, состоящие из растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия. Основной характеристикой раствора является его состав, который выражается концентрацией.

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенном количестве или объеме раствора или растворителя. Существует два метода выражения концентрации растворов: Через безразмерную величину – доли (массовая доля, молярная доля). Через размерные величины – молярные массы.

Массовая доля вещества (А) (омега) – это отношение массы вещества (А) к массе раствора ($m_{ра}$).

Измеряется в долях единицы. Часто этот вид концентрации выражают в процентах и называют процентной концентрацией.

$$\omega = \frac{m(A)}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

Массовая доля данного вещества, выраженная в процентах, показывает, сколько граммов вещества содержится в 100г раствора. Например: 10% р-р NaCl – это значит, в 100г раствора содержится 10г NaCl и 90г H₂O.

Молярная доля растворенного вещества ($N(A)$) – это отношение числа моль растворенного вещества ($n(A)$) к сумме моль растворенного вещества и растворителя ($n(B)$).

$$N(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)}$$

где n – число моль вещества,

A – растворенное вещество,

B – растворитель.

Молярная доля растворителя ($N(B)$) – это отношение числа моль растворителя ($n(B)$) к сумме числа моль растворителя и растворенного вещества. ($n(B)$).

$$N(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(A)}$$

Основной единицей количества вещества – $n(A)$ – является

моль.

Моль – это количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов и т. д.), сколько атомов содержится в 12г углерода C^{12} . 1 моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ элементарных объектов – число Авогадро.

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ Масса вещества $m(A)$, его молярная масса $M(A)$ и количество $n(A)$ связаны отношением:

$$M(A) = \frac{m(A)}{n(A)} \text{ г/моль} \quad \text{или} \quad n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} \text{ моль}$$

Молярная масса вещества $M(A)$ характеризует массу одного моль вещества.

Молярная концентрация $C_m(A)$ - это отношение количества растворенного вещества $n(A)$ к объему его раствора (V).

$$C_m(A) = \frac{n(A) \text{ моль}}{V} \quad (1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}).$$

C_m показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 (1 л) раствора.

Так- как $n(A) = \frac{m(A)}{M(A)}$, то $C_m(A) = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V} \text{ моль} / \text{дм}^3$, $1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$,
 $1 \text{ л} = 1000 \text{ мл}$, $1 \text{ см}^3 = 1 \text{ мл}$.

Зная $C_m(A)$, можно вычислить массу растворенного вещества в заданном объеме раствора:

$$m(A) = C_m(A) \cdot M(A) \cdot V \quad (\text{г}).$$

Растворы с молярной концентрацией называются молярными

растворами,
 $C_m(HCl) = 1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ - **одномолярный**
раствор.

$C_m(HCl) = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ - **децимолярный**
раствор.

$C_m(HCl) = 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ - **санτιмолярный**
раствор.,

$C_m(HCl) = 0,001 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ - **миллимолярный**
раствор.

0,1 м - децимолярный раствор,
буквой “*M*” обозначается “молярный” раствор.

0,04 м – четырехсантимолярный раствор.

2 м – двумолярный раствор.

Молярная концентрация эквивалента или эквивалентная $(\frac{1}{Z}A)$ **или** C_n **это число моль эквивалента**
концентрация C
вещества, содержащееся в 1 дм³ раствора.

Число моль эквивалента вещества определяется формулой:

$$C(\frac{1}{Z}A) = \frac{m(A)}{\frac{1}{Z}M(A) \cdot V} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

где $\frac{1}{Z}$ - **фактор эквивалентности**
вещества.

***M*(A) – молярная масса вещества.**

$$C(\frac{1}{Z}A) = \frac{m(A)}{\frac{1}{Z}M(A) \cdot V} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \quad \text{или} \quad C(\frac{1}{Z}A) = \frac{m(A) \cdot Z}{M(A) \cdot V}$$

Условно применяются следующие обозначения:

$C\left(\frac{1}{Z}A\right) = 1 \text{ моль} / \text{дм}^3$ или 1н раствор—однонормальный раствор.

$C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 2 \text{ моль} / \text{дм}^3$ или 2 н H_2SO_4 - двунонормальный раствор серной кислоты.

$C\left(\frac{1}{2}CuCl_2\right) = 0,5 \text{ моль} / \text{дм}^3$ или 0,5 н – пятидецинормальный раствор хлорида меди.

Если численные значения молярной и эквивалентной концентрации совпадают, т. е. $Z = 1$, то употребляют слово “молярный”. Например, для 2М раствора NaOH, , 2М раствора HCl не нужно применять выражение 2н NaOH, 2н HCl.

Часто на практике молярную концентрацию эквивалента называют нормальной концентрацией и говорят: нормальность раствора равна, например, 2 (двум), т.е. 2н. В современной интерпретации это означает:

$$C\left(\frac{1}{Z}A\right) = 2 \text{ моль} / \text{дм}^3$$

**Моляльная
концентрация**

C_m - число моль вещества, содержащееся в 1 кг растворителя.

$$C_m(A) = \frac{n(A)}{m_{(р-ля)}} \cdot 1000 \text{ моль} / \text{кг} \quad \text{или} \quad C_m(A) = \frac{m(A) \cdot 1000}{M(A) \cdot m_{(р-ля)}} \text{ моль} / \text{кг}$$

где $n(A)$ – количество вещества А,

$m(A)$ – масса растворенного вещества (г),

$M(A)$ – молярная масса вещества А (г/моль),,

$m_{(р-ля)}$ - масса растворителя (г).

Титр $T(A)$ – определяется отношением массы растворенного вещества (А) к объему его раствора.

$$T(A) = \frac{m(A)}{V} \text{ г} / \text{см}^3 \quad \text{или} \quad \text{г} / \text{мл}$$

Титр показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 см³ (1 мл) раствора.

Например, $T(NaOH) = 0,08 \frac{г}{см^3}$
Это значит, в 1 см^3 раствора содержится $NaOH$
 $0,08 \text{ г}$
Плотность раствора (ρ) – отношение массы раствора к его
объему.

$\rho = \frac{m_{(p-pa)}}{V_{p-pa}} \frac{г}{см^3}$, т.е. ρ показывает, какова масса 1 см^3
раствора.

$$m_{(p-pa)} = \rho \cdot V_{(p-pa)}$$

Например, $\rho = 1,108 \frac{г}{см^3}$
Это значит, масса 1 см^3 раствора равна
 $1,108 \text{ г}$.
Дано: $\rho = 1,1 \frac{г}{см^3}$, $V = 200 \text{ см}^3$ Найти массу
раствора.

$$m_{(p-pa)} = 1,1 \cdot 200 = 220 \text{ г.}$$

В практике приготовления растворов и при решении задач можно пользоваться формулами пересчета одной концентрации в другую.

$$C_m(A) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M(A)}; \quad C\left(\frac{1}{Z} A\right) = \frac{w \cdot p \cdot 10}{M\left(\frac{1}{Z} A\right)};$$

или
$$C\left(\frac{1}{Z} A\right) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10 \cdot Z}{M(A)};$$

т.к.
$$C\left(\frac{1}{Z} A\right) = \frac{m(A) \cdot Z}{M(A) \cdot V}; \quad \text{то} \quad C\left(\frac{1}{Z} A\right) = C_m \cdot Z$$

$$C_m = \frac{\omega \cdot 1000}{M(A) \cdot (100 - \omega)} \quad T = \frac{C_m \cdot M(A)}{1000}$$

$$T = \frac{C\left(\frac{1}{Z} A\right) \cdot M\left(\frac{1}{Z} A\right)}{1000}$$

Для определения концентрации уже готового реактива существует несколько способов. Среди них простыми в выполнении и достаточно точными являются объемные методы, основанные на реакциях между электролитами, которые протекают до конца. По типу реакции объемные методы могут быть разбиты на две группы, объединяющие: I) определения, основанные на реакциях соединения ионов (метод нейтрализации и метод осаждения и комплексообразования) и II) определения, основанные на реакциях передачи электронов от одного атома или иона к другому (т. е. разнообразные реакции окисления-восстановления).

Сущность основного приема объемного метода – титрования, заключается в том, что к точно отмеренному объему определяемого раствора постепенно приливают из бюретки рабочий раствор с точно известной концентрацией до тех пор, пока не достигнут точки эквивалентности.

Точку эквивалентности регистрируют по различным признакам: по изменению окраски титруемого раствора, по выпадению осадка, а чаще всего, по изменению окраски индикатора. В тех случаях, когда растворы в эквивалентной точке своей окраски не изменяют, в раствор вводят вспомогательные вещества – индикаторы, по изменению окраски которых судят о завершении реакции. После титрования измеряют по бюретке объем рабочего раствора, затраченного на реакцию и делают расчеты.

В эквивалентной точке количества прореагировавших веществ пропорциональны их эквивалентам, благодаря чему можно произвести необходимые вычисления.

При определении концентрации методом титрования пользуются законом эквивалентов:

$$C\left(\frac{1}{Z}A\right) \cdot V_{p-pa}(A) = C\left(\frac{1}{Z}B\right) \cdot V_{p-pa}(B) \quad \text{или} \quad C_n(A) \cdot V_p(A) = C_n(B) \cdot V_p(B)$$

Пример1. Сколько воды надо прибавить к 200 см^3 68 % раствора азотной кислоты с плотностью $\rho = 1,4 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$

чтобы получить 10 % раствор.

Решение. Находим массу исходного раствора.

$$m_{1(p-pa)} = \rho \cdot V \quad m_{1(p-pa)} = 200 \cdot 1,4 = 280 \text{ г.}$$

Находим массу азотной кислоты в исходном растворе.

$$\omega_{(HNO_3)} = \frac{m_{(HNO_3)}}{m_{(p-pa)}} \cdot 100 \Rightarrow m_{(HNO_3)} = \frac{\omega \cdot m_{(p-pa)}}{100}, m_{(HNO_3)} = \frac{68 \cdot 280}{100} = 190,4 \text{ г.}$$

т.к. 2-й раствор приготовлен методом разбавления, то содержание азотной кислоты в первом и втором растворах одно и то же. Зная, что концентрация второго раствора 10 % и в нем содержится 190,4 г азотной кислоты, найдем массу второго раствора.

$$m_{2(p-pa)} = \frac{190,4 \cdot 100}{10} = 1904 \text{ г.}$$

Находим массу добавленной

воды

$$m_{(H_2O)} = m_{2(p-pa)} - m_{1(p-pa)} \\ m_{(H_2O)} = 1904 - 280 = 1624 \text{ (г)}$$

Найдем объем добавленной воды, зная что

$$\rho_{H_2O} = 1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

$$V_{H_2O} = \frac{1624}{1} = 1624 \text{ см}^3$$

Правило креста. На практике растворы готовятся также методом разбавления или смешиванием двух растворов различной концентрации. В этом случае для вычисления массовых или объемных отношений между растворами пользуются графическим методом или “правилом креста”. Для этого в левом верхнем углу записывается большая концентрация, в левом нижнем – низшая концентрация, в центре – требуемая концентрация. В правой части путем вычитания получают весовые отношения исходных растворов.

Общая формула "правила креста"



Приведенная выше задача может быть решена и "правилом креста".

Решение: Соответствующая воде массовая доля принимается равной нулю. На 10 весовых частей 68 % раствора азотной кислоты необходимо взять 58 весовых частей воды. Перейдем к объемным отношениям, используя плотности растворов.



$$K \frac{10}{p} \text{ надо прибавить } \frac{58}{p} \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$K \text{ 200 см}^3 \text{ — X. } \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

$$\frac{10}{1,4} - 58 \quad \mathbf{X = 1624 \text{ см}^3.}$$

$$200 - X$$

Пример.2. Приготовить 100 см^3 раствора КОН с массовой долей 5 % из раствора КОН с массовой долей 40 % и воды. Какие объемы воды и исходного раствора надо взять?

$$\rho_{40\% \text{ р-ра}} = 1,308 \text{ г/см}^3; \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$$

Решение: Составляем диагональную схему:



Находимые объемы:

$$V_1 = \frac{5}{1,308} = 3,8 \text{ см}^3 \quad V_2 = 35 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{общ}} = 35 + 3,8 = 38,8 \text{ см}^3$$

Находим объем 40 % раствора, необходимый для приготовления 100

Находим объем воды

$$\frac{38,8 - 3,8}{100 - x} = \frac{100 \cdot 3,8}{38,8} = 9,8 \text{ см}^3$$

$$\frac{38,8 - 35}{100 - x} = \frac{35 \cdot 100}{38,8} = 90,2 \text{ см}^3$$

Пример 3. Сколько грамм сульфата алюминия потребуется для приготовления 500 см³ 0,3 н р-ра?

Решение:

Запишем формулу эквивалентной концентрации:

$$C\left(\frac{1}{Z} Al_2(SO_4)_3\right) = \frac{m(Al_2(SO_4)_3)}{\frac{1}{Z} \cdot M(Al_2SO_4)_3 \cdot V} = \frac{m(Al_2(SO_4)_3) \cdot Z}{M(Al_2(SO_4)_3) \cdot V}$$

$$M(Al_2(SO_4)_3) = 342 \text{ г/моль}$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{6}; \quad \mathbf{Z = 6}$$

Объем переводим в

$$V \stackrel{\text{дм}^3}{=} 500 \text{ см}^3 = 0,5 \text{ дм}^3$$

$$m(Al_2(SO_4)_3) = 0,3 \cdot 342 \cdot \frac{1}{6} \cdot 0,5 = 8,55 \text{ г}$$

Пример 4. Найти молярную, эквивалентную, моляльную концентрации и титр раствора серной кислоты с массовой долей 20,14%.

Решение. Воспользуемся формулами расчета.

$$C\left(\frac{1}{Z} H_2SO_4\right) = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M_s(H_2SO_4)} \quad \text{или} \quad C\left(\frac{1}{Z} A\right) = Z C_M(A).$$

$$C_m(H_2SO_4) = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M(H_2SO_4)} \text{ моль/дм}^3$$

$$C_m(H_2SO_4) = \frac{\omega \cdot 1000}{M(H_2SO_4) \cdot (100 - \omega)} \text{ моль/кг}$$

$$C_m(H_2SO_4) = \frac{10 \cdot 20 \cdot 1,14}{98} = 2,32 \text{ моль/дм}^3$$

$$C\left(\frac{1}{Z} H_2SO_4\right) = 2 \cdot 2,32 = 4,64 \text{ моль/дм}^3$$

$$C_m = \frac{20 \cdot 1000}{98 \cdot (100 - 20)} = 2,55 \text{ моль/кг}$$

$$T = \frac{C_m \cdot M}{1000} \text{ г/см}^3$$

$$T = \frac{2,32 \cdot 98}{1000} = 0,22 \text{ г/см}^3$$

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

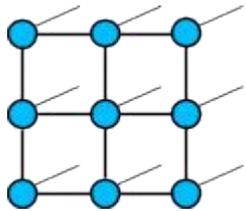
s-, *p*-, *d*-элементы

Положение металлов в периодической таблице

Если в периодической таблице элементов Д.И.Менделеева провести диагональ от бериллия к астату, то слева внизу по диагонали будут находиться элементы-металлы (к ним же относятся элементы побочных подгрупп), а справа вверху – элементы-неметаллы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (Be, Al, Ti, Ge, Nb, Sb и др.), обладают двойственным характером.

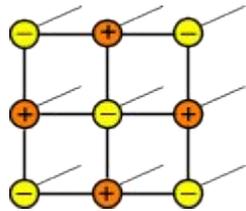
К элементам - металлам относятся *s* - элементы I и II групп, все *d*- и *f* - элементы, а также *p*-элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge, Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Po). Наиболее типичные элементы – металлы расположены в начале периодов (начиная со второго).

Виды кристаллических решеток

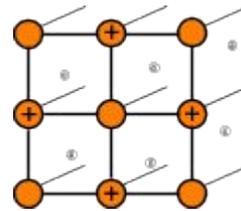


атомная

ионная



металлическая



Кристаллические решетки металлического типа содержат в узлах положительно заряженные ионы и нейтральные атомы; между ними передвигаются относительно свободные электроны.

Общие физические свойства

Объясняются особым строением кристаллической решетки - наличием свободных электронов ("электронного газа").

1) Пластичность - способность изменять форму при ударе, вытягиваться в проволоку, прокатываться в тонкие листы. В ряду - Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe уменьшается.

2) Блеск, обычно серый цвет и непрозрачность. Это связано со взаимодействием свободных электронов с падающими на металл квантами света.

3) Электропроводность. Объясняется направленным движением свободных электронов от отрицательного полюса к положительному под влиянием небольшой разности потенциалов. В ряду - Ag, Cu, Al, Fe уменьшается. При нагревании электропроводность уменьшается, т.к. с повышением температуры усиливаются колебания атомов и ионов в узлах кристаллической решетки, что затрудняет направленное движение "электронного газа".

4) Теплопроводность. Закономерность та же. Обусловлена высокой подвижностью свободных электронов и колебательным движением атомов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры по массе металла. Наибольшая теплопроводность - у висмута и ртути.

5) Твердость. Самый твердый – хром (режет стекло); самые мягкие – щелочные металлы – калий, натрий, рубидий и цезий – режутся ножом.

6) Плотность. Она тем меньше, чем меньше атомная масса металла и чем больше радиус его атома (самый легкий - литий ($\rho=0,53$ г/см³); самый тяжелый – осмий ($\rho=22,6$ г/см³)).

Металлы, имеющие $\rho < 5$ г/см³, считаются "легкими металлами".

7) Температуры плавления и кипения. Самый легкоплавкий металл – ртуть (т.пл. = -39°C), самый тугоплавкий металл – вольфрам (т[°]пл. = 3390°C).

Металлы с т[°]пл. выше 1000°C считаются тугоплавкими, ниже – низкоплавкими.

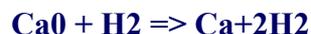
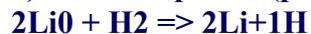
Общие химические свойства металлов

Металлы сильные восстановители: $Me^0 - ne \Rightarrow Me^{n+}$

I. Реакции с неметаллами

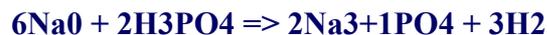
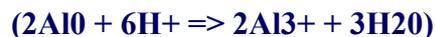


6) С водородом (реагируют только щелочные и щелочноземельные металлы):



II. Реакции с кислотами

1) Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до H восстанавливают кислоты-неокислители до водорода:



Восстановление металлами кислот-окислителей смотри в разделах: "окислительно-восстановительные реакции", "серная кислота", "азотная кислота".

III. Взаимодействие с водой

1) Активные (щелочные и щелочноземельные металлы) образуют растворимое основание и водород:

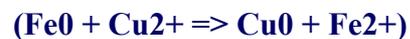
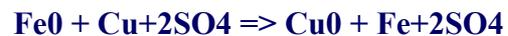
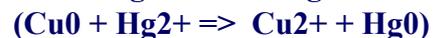
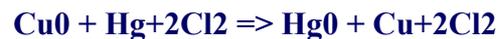


2) Металлы средней активности окисляются водой при нагревании до оксида:



3) Неактивные (Au, Ag, Pt) - не реагируют.

4) Вытеснение более активными металлами менее активных металлов из растворов их солей:



Подгруппа алюминия

Свойства элементов подгруппы алюминия

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ г/см ³	$t^{\circ}\text{пл.}$ °C	$t^{\circ}\text{кип.}$ °C	ЭО	П И Э В	Атомный радиус, нм	Степень окисления
5	Бор В	[He] 2s ² 2p ¹	2,35	2300	2550	2,0	8,3	0,095	+3
13	Алюминий Al	[Ne] 3s ² 3p ¹	2,70	660	2467	1,47	6,0	0,143	+3
31	Галлий Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	5,91	30	2227	1,6	6,0	0,122	+3
49	Индий In	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	7,30	156	2047	1,7	5,8	0,162	+1,+2,+3
81	Таллий Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	11,85	303	1457	1,8	6,1	0,167	+1,+3

Физические свойства

- С увеличением атомной массы усиливается металлический характер элементов (В – неметалл; остальные – металлы).
 - Бор значительно отличается по свойствам от других элементов (высокие инертность). Остальные элементы – легкоплавкие металлы, In и Tl - очень мягкие.
- t.пл., t.кип., твердость;

Химические свойства

1. Все элементы трехвалентны, но с повышением атомной массы приобретает значение валентность, равная единице (Tl в основном одновалентен).
2. Основность гидроксидов $R(OH)_3$ возрастает с увеличением атомной массы (H_3BO_3 - слабая кислота, $Al(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$ - амфотерные основания, $In(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$ - типичные основания, $TiOH$ - сильное основание).
3. Металлы подгруппы алюминия (Al, Ga, In, Tl) химически достаточно активны (реагируют с кислотами, щелочами (Al, Ga), галогенами).
4. Соли элементов подгруппы алюминия в большинстве случаев подвергаются гидролизу по катиону. Устойчивы лишь соли одновалентного таллия.
5. Al и Ga защищены тонкой оксидной пленкой; Tl разрушается при действии влажного воздуха, (хранят в керосине).

Алюминий

Al

Открыт Х.К.Эрстедом в 1825 г.

Четвертый по распространённости элемент в земной коре.

Физические свойства

Серебристо-белый металл, ($\rho=2,7$ г/см³), пластичный, высокая тепло- и электропроводность.
 $t^{\circ}\text{пл.}=660^{\circ}\text{C}$.

Нахождение в природе

Бокситы – $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , $CaCO_3$),

нефелины – $KNa_3[AlSiO_4]_4$,

алуниты - $KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$ и

глиноземы (смеси каолинов с песком SiO_2 , известняком $CaCO_3$, магнезитом $MgCO_3$).

Получение

Электролиз расплава Al_2O_3 (в присутствии криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$):



Химические свойства

Al – покрыт тонкой и прочной оксидной пленкой (не реагирует с простыми веществами: с H_2O (t°); O_2 , HNO_3 (без нагревания)).

Al – активный металл-восстановитель.

Легко реагирует с простыми веществами:



3) С другими неметаллами (азотом, серой, углеродом) реагирует при нагревании:



Сульфид и карбид алюминия полностью гидролизуются:



Со сложными веществами:

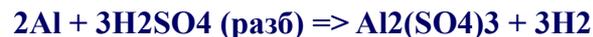
4) С водой (после удаления защитной оксидной пленки):



5) Со щелочами:



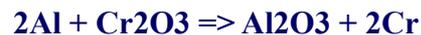
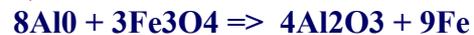
6) Легко растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах:



При нагревании растворяется в кислотах - окислителях:



7) Восстанавливает металлы из их оксидов (алюминотермия):



Применение

Основа легких и прочных сплавов. Раскислитель стали. Используется для получения ряда металлов алюминиотермией.

Оксид алюминия

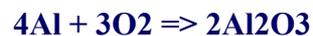
Al_2O_3

$\text{O}=\text{Al}-\text{O}-\text{Al}=\text{O}$

Глинозем, корунд, окрашенный – рубин (красный), сапфир (синий).

Твердое тугоплавкое ($t^{\circ}\text{пл.}=2050^{\circ}\text{C}$) вещество; существует в нескольких кристаллических модификациях (a – Al_2O_3 , g – Al_2O_3).

Получение



Амфотерный оксид с преобладанием основных свойств; с водой не реагирует.

1) Реагирует с кислотами и растворами щелочей:

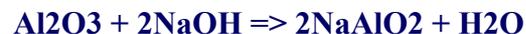
Как основной оксид:



Как кислотный оксид:



2) Сплавляется со щелочами или карбонатами щелочных металлов:

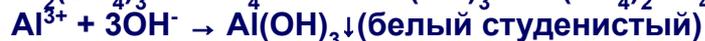


Гидроксид алюминия

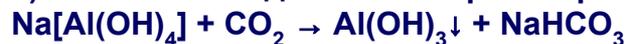


Получение

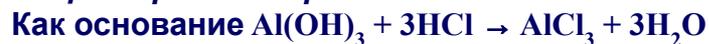
1) Осаждением из растворов солей щелочами или гидроксидом аммония:



2) Слабым подкислением растворов алюминатов:



Амфотерный гидроксид:



Подгруппа железа

Свойства элементов подгруппы железа

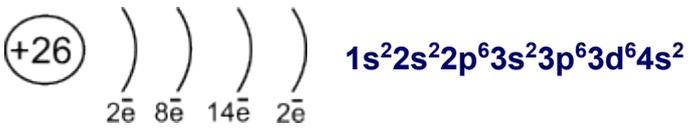
Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ г/см ³	$t^{\circ}\text{пл.}$ °C	$t^{\circ}\text{кип.}$ °C	ЭО	Атомный радиус, нм	Степень окисления
26	Железо Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	7,87	1535	2750	1,64	0,128	+2,+3
27	Кобальт Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	8,9	1495	2870	1,7	0,125	+2,+3
28	Никель Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	8,9	1453	2732	1,75	0,124	+1,+2,+3,+4

Получение металлов подгруппы железа

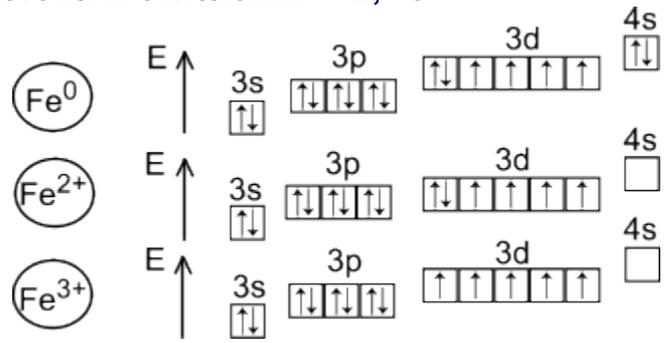
Восстановлением из оксидов углём или оксидом углерода (II)



Fe
 d- элемент VIII группы; порядковый номер – 26; атомная масса – 56; ($26p_1^1$; $30n_0^1$), 26e



Металл средней активности, восстановитель.
Основные степени окисления - +2, +3



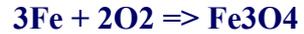
Железо и его соединения.

Химические свойства.

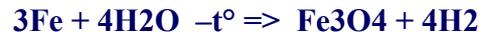
1) На воздухе железо легко окисляется в присутствии влаги (ржавление):



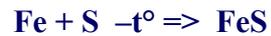
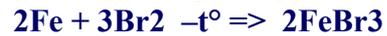
Накалённая железная проволока горит в кислороде, образуя окалину - оксид железа (II,III):



2) При высокой температуре (700–900°C) железо реагирует с парами воды:



3) Железо реагирует с неметаллами при нагревании:



4) Железо легко растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах:



В концентрированных кислотах–окислителях железо растворяется только при нагревании



(на холоде концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют железо).

5) Железо вытесняет металлы, стоящие правее его в ряду напряжений из растворов их солей.



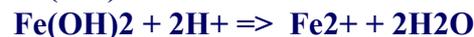
Соединения двухвалентного железа

Гидроксид железа (II)

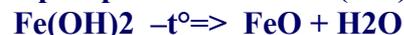
Образуется при действии растворов щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ - слабое основание, растворимо в сильных кислотах:



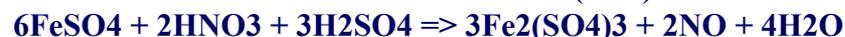
При прокаливании $\text{Fe}(\text{OH})_2$ без доступа воздуха образуется оксид железа (II) FeO :



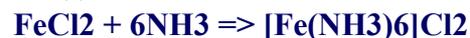
В присутствии кислорода воздуха белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, окисляясь, бурет – образуя гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Соединения железа (II) обладают восстановительными свойствами, они легко превращаются в соединения железа (III) под действием окислителей:



Соединения железа склонны к комплексообразованию (координационное число=6):



Качественная реакция на Fe^{2+}

При действии гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красной кровяной соли) на растворы солей двухвалентного железа образуется синий осадок (турнбулева синь):



Соединения трёхвалентного железа

Оксид железа (III)

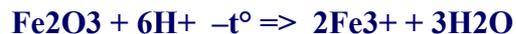
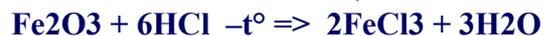
Образуется при сжигании сульфидов железа, например, при обжиге пирита:



или при прокаливании солей железа:



Fe_2O_3 - основной оксид, в незначительной степени проявляющий амфотерные свойства



Гидроксид железа (III)

Образуется при действии растворов щелочей на соли трёхвалентного железа: выпадает в виде красно-бурого осадка



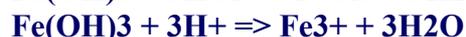
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – более слабое основание, чем гидроксид железа (II).

Это объясняется тем, что у Fe^{2+} меньше заряд иона и больше его радиус, чем у Fe^{3+} , а поэтому, Fe^{2+} слабее удерживает гидроксид-ионы, т.е. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ более легко диссоциирует. В связи с этим соли железа (II) гидролизуются незначительно, а соли железа (III) - очень сильно. Для лучшего усвоения материалов этого раздела рекомендуется посмотреть видеофрагмент (доступен только на CDROM). Гидролизом объясняется и цвет растворов солей $\text{Fe}(\text{III})$: несмотря на то, что ион Fe^{3+} почти бесцветен, содержащие его растворы окрашены в жёлто-бурый цвет, что объясняется присутствием гидроксоионов железа или молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые образуются благодаря гидролизу:



При нагревании окраска темнеет, а при прибавлении кислот становится более светлой вследствие подавления гидролиза.

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

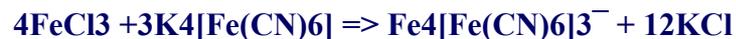


Соединения железа (III) - слабые окислители, реагируют с сильными восстановителями:



Качественные реакции на Fe³⁺

1) При действии гексацианоферрата (II) калия K₄[Fe(CN)₆] (жёлтой кровяной соли) на растворы солей трёхвалентного железа образуется синий осадок (берлинская лазурь):



2) При добавлении к раствору, содержащему ионы Fe³⁺ роданистого калия или аммония появляется интенсивная кроваво-красная окраска роданида железа(III):



(при взаимодействии же с роданидами ионов Fe²⁺ раствор остаётся практически бесцветным).

Кобальт и его соединения

По химической активности кобальт уступает железу. Он легко растворяется в кислотах - окислителях и медленно в обычных кислотах:



В простых соединениях у кобальта наиболее устойчива степень окисления +2, в комплексных – +3. Водные растворы солей кобальта (II) обычно окрашены в розовый цвет.

Гидроксид кобальта (II)

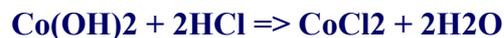
Образуется при действии щелочей на соли кобальта (II):



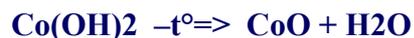
На воздухе розовый осадок Co(OH)_2 постепенно бурееет, превращаясь в гидроксид кобальта (III):



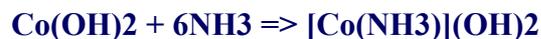
Co(OH)_2 - слабое основание, растворимое в сильных кислотах:



При прокаливании Co(OH)_2 образует оксид кобальта (II) CoO :



Соединения кобальта склонны к комплексообразованию (координационное число=6):

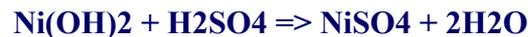
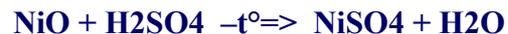


Никель и его соединения

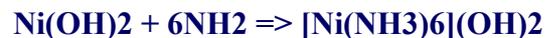
Никель легко растворяется в разбавленной азотной кислоте и медленно в соляной и серной кислотах



Ион Ni^{2+} в водных растворах имеет зелёную окраску. Для никеля наиболее характерна степень окисления +2. Оксид и гидроксид никеля проявляют основной характер.



Соединения двухвалентного никеля могут давать комплексы с аммиаком:



Подгруппа меди побочная подгруппа I группы

Свойства элементов подгруппы меди

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ г/см ³	$t^{\circ}\text{пл.}$ °C	$t^{\circ}\text{кип.}$ °C	Э О	Атомный радиус, нм	Удельная электропроводность м,мм ⁻² ,ом ⁻¹	Степень окисления
29	Медь Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	8,96	1083	2595	1,9	0,127	58,1	+1,+2
47	Серебро Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	10,5	960	2180	1,9	0,144	61,0	+1
79	Золото Au	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	19,3	1064	2700	2,4	0,144	41,3	+1,+3

Физические свойства

- Высокие значения плотности, температур плавления и кипения.
- Высокая тепло- и электропроводность.

Химические свойства

Химическая активность небольшая, убывает с увеличением атомного номера.

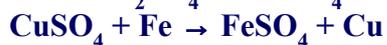
Медь и её соединения

Получение

- Пирометаллургия



- Гидрометаллургия

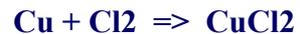
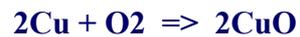


- Электролиз:



Химические свойства

Взаимодействует с неметаллами при высоких температурах:



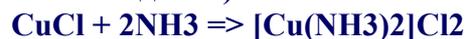
Медь стоит в ряду напряжений правее водорода, поэтому не реагирует с разбавленными соляной и серной кислотами, но растворяется в кислотах – окислителях:



Сплавы меди с оловом - бронзы, с цинком - латуни.

Соединения одновалентной меди

Встречаются либо в нерастворимых соединениях (Cu_2O , Cu_2S , CuCl), либо в виде растворимых комплексов (координационное число меди – 2):

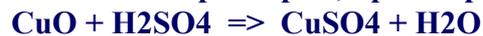


Оксид меди (I) - красного цвета, получают восстановлением соединений меди (II), например, глюкозой в щелочной среде:



Соединения двухвалентной меди

Оксид меди (II) - чёрного цвета. Восстанавливается под действием сильных восстановителей (например, CO) до меди. Обладает основным характером, при нагревании растворяется в кислотах:



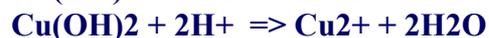
Гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - нерастворимое в воде вещество светло-голубого цвета. Образуется при действии щелочей на соли меди (II):



При нагревании чернеет, разлагаясь до оксида:



Типичное основание. Растворяется в кислотах.



Растворяется в растворе аммиака с образованием комплексного соединения (координационное число меди – 4) василькового цвета (реактив Швейцера, растворяет целлюлозу):



Малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Искусственно можно получить по реакции:

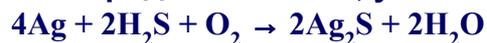


Разложение малахита:

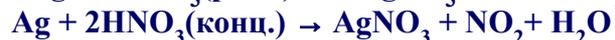


Серебро и его соединения

Благородный металл, устойчивый на воздухе. При потускнении серебра происходит реакция Гепара:



В ряду напряжений находится правее водорода, поэтому растворяется только в кислотах - окислителях:



В соединениях серебро обычно проявляет степень окисления +1.

Растворимый нитрат серебра AgNO_3 используется как реактив для качественного определения Cl^- , Br^- , I^- :



(Способность этих осадков образовывать растворимые комплексные соединения уменьшаются в ряду $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$). На свету галогениды серебра постепенно разлагаются с выделением серебра.

При добавлении растворов щелочей к раствору AgNO_3 образуется тёмно-коричневый осадок оксида серебра Ag_2O :

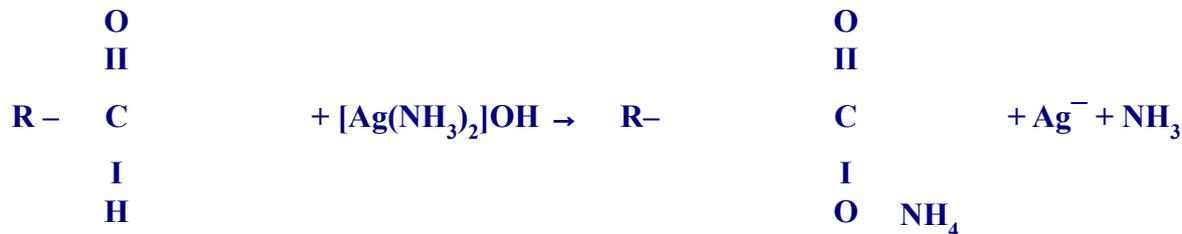


Осадки AgCl и Ag_2O растворяются в растворах аммиака с образованием комплексных соединений

(координационное число серебра – 2):



Аммиачные комплексы серебра взаимодействуют с альдегидами (реакция серебряного зеркала):



Золото и его соединения

Золото - мягче Cu и Ag, ковкий металл; легко образует тончайшую фольгу; благородный металл, устойчив как в сухом, так и во влажном воздухе. Растворим только в смеси концентрированных соляной и азотной кислот ("царской водке"):



Реагирует с галогенами при нагревании:



Соединения термически не очень устойчивы и разлагаются при нагревании с выделением металла. Комплексообразователь (комплексы золота (III) обладают координационными числами 4, 5 и 6).

Подгруппа цинка

Свойства элементов II группы побочной подгруппы (подгруппы цинка)

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ρ г/см ³	t°пл. °C	t°кип. °C	ЭО	Степени окисления
30	Цинк Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	0,132	7,13	419,4	907	1,6	+2
48	Кадмий Cd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	0,148	8,64	320,9	767	1,7	+2
80	Ртуть Hg	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	0,15	13,59	-38,8	357	1,9	+1,+2

Физические свойства

1. Сходство элементов главной и побочной подгрупп во II группе больше, чем в I группе.
2. Значения плотности ρ и атомного объема повышаются с увеличением атомной массы.

Химические свойства

1. Химическая активность уменьшается с увеличением атомной массы (в главной подгруппе – наоборот).
2. Хорошие комплексообразователи (в отличие от элементов главной подгруппы).

Цинк и его соединения

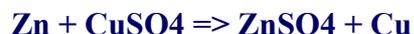
Цинк - металл серебристо-белого цвета. В соединениях проявляет только одну степень окисления +2; соединения цинка неокрашены.

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал в кислой среде системы Zn^{2+} / Zn равен -0,76 в, а в щелочной среде системы ZnO^{2-} / Zn равен -1,22 в. Поэтому цинк растворяется в разбавленных кислотах и щелочах

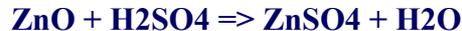


Цинк не разлагает воду, т.к. в водном растворе он быстро покрывается защитной пленкой оксида, которая предохраняет его от коррозии.

Цинк - сильный восстановитель и вытесняет менее активные металлы (стоящие справа в ряду напряжений) из растворов их солей



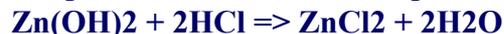
Оксид цинка проявляет амфотерный характер, растворяясь как в кислотах, так и в растворах щелочей:



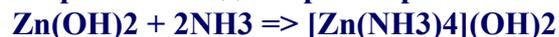
При нагревании комплексный тетрагидроксицинкат-анион дегидратируется:



Гидроксид цинка также проявляет амфотерные свойства. Он нерастворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах;



Ион Zn^{2+} является энергичным комплексообразователем с координационным числом 4. В отличие от гидроксида алюминия гидроксид цинка растворяется в водном растворе аммиака:



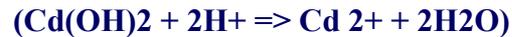
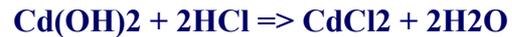
Кадмий и его соединения

Кадмий - белый, блестящий, мягкий, ковкий металл; очень мало растворяется в неокисляющих кислотах, хорошо растворяется в разбавленной HNO_3 (нормальный потенциал $\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} = -0,40 \text{ в}$).

1. Кадмий образует только один ряд соединений, где он двухвалентен.

Ион Cd^{2+} - бесцветен.

2. Оксид кадмия CdO (коричневого цвета) и гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (белого цвета) проявляют основной характер, растворяясь только в кислотах.



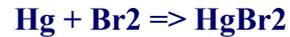
3. Кадмий является хорошим комплексообразователем (координационное число 4 для Cd^{2+} и 6 для Cd^{3+}).

4). Гидроксид кадмия растворяется в водном растворе аммиака:



Ртуть и ее соединения

Ртуть - серебристо-белый, блестящий, единственный жидкий при комнатной температуре металл; обладает низкой электропроводностью (она составляет 1,7% от электропроводности серебра) и большим коэффициентом термического расширения. На воздухе проявляет устойчивость. Реагирует с серой и галогенами:



Со многими металлами дает сплавы (амальгамы) (экзотермическое образование). Пары и соединения чрезвычайно ядовиты (накапливаются в организме).

Ртуть не растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах (в ряду напряжений металлов ртуть находится после водорода; нормальный

потенциал $\text{Hg} / \text{Hg}^{2+} = +0,85 \text{ в}$). Ртуть легко растворяется в концентрированной азотной кислоте – образуется нитрат ртути (II):



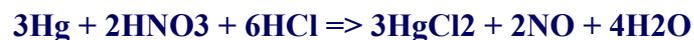
При растворении ртути в разбавленной азотной кислоте образуется нитрат ртути (I),



При растворении ртути в горячей концентрированной серной кислоте в зависимости от избытка ртути или кислоты образуются соли одновалентной или двухвалентной ртути:

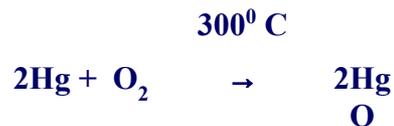


Ртуть растворяется в царской водке:

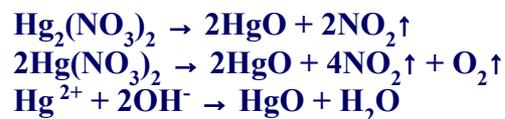


Оксид ртути (II) HgO ; красный кристаллический или желтый аморфный порошок; плохо растворим в воде; раствор имеет слабо щелочную реакцию.

Получение:



400° C



Химические свойства.

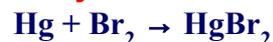
Легко восстанавливается; при нагревании разлагается на ртуть и кислород. Реагирует с кислотами с образованием солей и воды.

Сульфид ртути (II) HgS (киноварь) – ярко-красный нерастворимый в воде порошок.



Галогениды ртути (II)

Получение



Сулему также получают растворением ртути в царской водке.

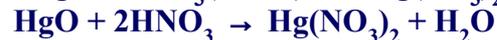
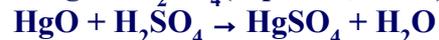
Химические свойства:



Реактив Несслера используется в качестве очень чувствительного аналитического реагента для обнаружения иона



Сульфат ртути (II) и нитрат ртути (II). Получают растворением ртути или оксида ртути (II) в концентрированных серной или азотной кислотах соответственно.



Более активные металлы легко вытесняют ртуть из ее солей:



Подгруппа марганца

Побочная подгруппа VII группы

Свойства элементов подгруппы марганца

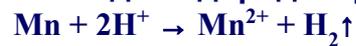
Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ г/см ³	$t^{\circ}\text{пл.}$ °C	$t^{\circ}\text{кип.}$ °C	ЭО	Атомный радиус, нм	Степень окисления
25	Марганец Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	7,45	1244	1962	1,6	0,131	+2,+3,+4, +5,+6,+7
43	Технеций Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	11,5	2172	4876	1,36	0,136	+2,+3,+4, +5,+6,+7
75	Рений Re	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	20,53	3180	5600	1,46	0,137	+3,+4,+5, +6,+7

Физические свойства

Серебристо-белые, тугоплавкие металлы.

Химические свойства

1. В ряду Mn – Tc – Re химическая активность понижается. Mn – металл средней активности, в ряду напряжений стоит до водорода и растворяется в соляной и серной кислотах:



Re и Tc стоят в ряду напряжений после водорода. Они реагируют только с азотной кислотой:

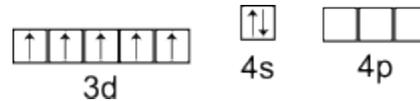


2. С увеличением степени окисления усиливается кислотный характер оксидов и гидроксидов. (RO – основные; R₂O₇ – кислотные, им соответствуют кислоты HRO₄).

Марганец и его соединения

Марганец

Электронная конфигурация валентного слоя



Получение



Химические свойства

Металл средней активности. На воздухе покрывается тонкой плёнкой оксидов. Реагирует с неметаллами, например, с серой:



Растворяется в кислотах:



(При этом образуются соединения двухвалентного марганца).

Соединения Mn(II)

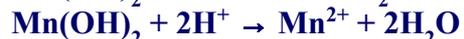
Оксид марганца (II) MnO получается восстановлением природного пиролюзита MnO₂ водородом:



Гидроксид марганца (II) Mn(OH)₂ - светло-розовое нерастворимое в воде основание:



Легко растворимо в кислотах:



На воздухе Mn(OH)₂ быстро темнеет в результате окисления:



При действии сильных окислителей наблюдается переход Mn²⁺ в MnO₄⁻:



Оксид марганца (IV) MnO₂ - тёмно-коричневый порошок, нерастворимый в воде. Образуется при термическом разложении нитрата марганца (II):



При сильном нагревании теряет кислород, превращаясь в Mn₂O₃ (при 600°C) или Mn₃O₄ (при 1000°C).

Сильный окислитель:



При сплавлении с содой и селитрой образует манганат натрия тёмно - зелёного цвета:



Манганаты также могут быть получены при восстановлении перманганатов в щелочной среде:



Гидролиз манганатов протекает по схеме:

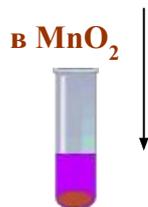


 H^+OH фиолетовый
раствор
переходит

бурый

нейтральной
среде неустойчив

осадок

в MnO_2

осадок

бурый



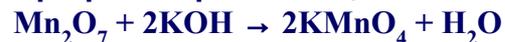
За способность обратимо менять окраску манганат калия называют "минеральным хамелеоном".

Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 - тёмно-зелёная жидкость, кислотный оксид. Получают действием концентрированной серной кислоты на кристаллический

KMnO_4 (марганцевая кислота HMnO_4 нестабильна):



При растворении в щелочах образует перманганаты:



Перманганат калия $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ - тёмно-фиолетовое кристаллическое вещество, растворимое в воде. При нагревании разлагается с выделением кислорода:



Сильный окислитель, причём восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} , в нейтральной – до Mn^{+4}O_2 , а в щелочной – до $\text{Mn}^{+6}\text{O}_4^{2-}$.

Щелочноземельные металлы

Свойства щелочноземельных металлов

Атомный номер	Название	Атомная масса	Электронная конфигурация	ρ г/см ³	$t^{\circ}\text{пл.}$ °C	$t^{\circ}\text{кип.}$ °C	Э О	Атомный радиус, нм	Степень окисления
4	Бериллий Be	9,01	[He] 2s ²	1,86	1283	2970	1,5	0,113	+2
11	Магний Mg	24,3	[Ne]3s ²	1,74	649,5	1120	1,2	0,16	+2
19	Кальций Ca	40,08	[Ar] 4s ²	1,54	850	1487	1,0	0,2	+2
27	Стронций Sr	87,62	[Kr] 5s ²	2,67	770	1367	1,0	0,213	+2
55	Барий Ba	137,34	[Xe] 6s ²	3,61	710	1637	0,9	0,25	+2
87	Радий Ra	226	[Rn] 7s ²	~6	~700	1140	0,9	–	+2

Физические свойства

Щелочноземельные металлы (по сравнению со щелочными металлами) обладают более высокими $t^{\circ}\text{пл.}$ и $t^{\circ}\text{кип.}$, потенциалами ионизации, плотностями и твердостью.

Химические свойства

1. Очень реакционноспособны.
2. Обладают положительной валентностью +2.
3. Реагируют с водой при комнатной температуре (кроме Be) с выделением водорода.
4. Обладают большим сродством к кислороду (восстановители).
5. С водородом образуют солеобразные гидриды ЭН₂.
6. Оксиды имеют общую формулу ЭО. Тенденция к образованию пероксидов выражена слабее, чем для щелочных металлов.

Нахождение в природе

Be

$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – берилл

Mg

MgCO_3 – магнезит

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит

$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – каинит

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – карналлит

Ca

CaCO_3 – кальцит (известняк, мрамор и др.)

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – апатит, фосфорит

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

CaSO_4 – ангидрит

CaF_2 – плавиковый шпат (флюорит)

Sr

SrSO_4 – целестин

SrCO_3 – стронцианит

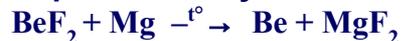
Ba

BaSO_4 – барит

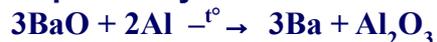
BaCO_3 – витерит

Получение

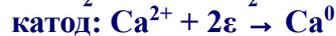
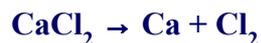
Бериллий получают восстановлением фторида:



Барий получают восстановлением оксида:



Остальные металлы получают электролизом расплавов хлоридов:



Металлы главной подгруппы II группы - сильные восстановители; в соединениях проявляют только степень окисления +2. Активность металлов и их восстановительная способность увеличивается в ряду:



1. Реакция с водой.

В обычных условиях поверхность Be и Mg покрыты инертной оксидной пленкой, поэтому они устойчивы по отношению к воде. В отличие от них Ca, Sr и Ba растворяются в воде с образованием гидроксидов, которые являются сильными основаниями:



2. Реакция с кислородом.

Все металлы образуют оксиды RO, барий-пероксид – BaO₂:

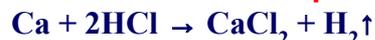


3. С другими неметаллами образуются бинарные соединения:



Бериллий и магний сравнительно медленно реагируют с неметаллами.

4. Все металлы растворяются в кислотах:



Бериллий также растворяется в водных растворах щелочей:



5. Качественная реакция на катионы щелочноземельных металлов – окрашивание пламени в следующие цвета:

Ca²⁺ - темно-оранжевый

Sr²⁺ - темно-красный

Ba²⁺ - светло-зеленый

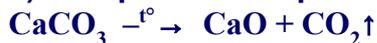
Катион Ba²⁺ обычно открывают обменной реакцией с серной кислотой или ее солями:

Сульфат бария – белый осадок, нерастворимый в минеральных кислотах.

Оксиды щелочноземельных металлов

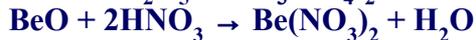
Получение

- 1) Окисление металлов (кроме Ba, который образует пероксид)
- 2) Термическое разложение нитратов или карбонатов



Химические свойства

Типичные основные оксиды. Реагируют с водой (кроме BeO), кислотными оксидами и кислотами



BeO - амфотерный оксид, растворяется в щелочах:



Гидроксиды щелочноземельных металлов $\text{R}(\text{OH})_2$

Получение

Реакции щелочноземельных металлов или их оксидов с водой:



Химические свойства

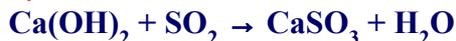
Гидроксиды $\text{R}(\text{OH})_2$ - белые кристаллические вещества, в воде растворимы хуже, чем гидроксиды щелочных металлов (растворимость гидроксидов уменьшается с уменьшением порядкового номера; $\text{Be}(\text{OH})_2$ – нерастворим в воде, растворяется в щелочах). Основность $\text{R}(\text{OH})_2$ увеличивается с увеличением атомного номера:

$\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид

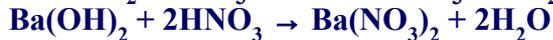
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – слабое основание

остальные гидроксиды - сильные основания (щелочи).

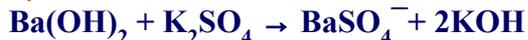
1) Реакции с кислотными оксидами:



2) Реакции с кислотами:



3) Реакции обмена с солями:



4) Реакция гидроксида бериллия со щелочами:



Жесткость воды

Природная вода, содержащая ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , называется жесткой. Жесткая вода при кипячении образует накипь, в ней не развариваются пищевые продукты; моющие средства не дают пены.

Карбонатная (временная) жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, некарбонатная (постоянная) жесткость – хлоридов и сульфатов.

Общая жесткость воды рассматривается как сумма карбонатной и некарбонатной.

Удаление жесткости воды осуществляется путем осаждения из раствора ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :

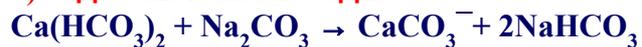
1) кипячением:



2) добавлением известкового молока:



3) добавлением соды:



4) пропусканием через ионообменную смолу

а) катионный обмен:



б) анионный обмен:



(где R - сложный органический радикал)

Для удаления временной жесткости используют все четыре способа, а для постоянной - только два последних

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Общая характеристика

Свойства щелочных металлов

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ г/см ³	$t^{\circ}\text{пл.}$ °C	$t^{\circ}\text{кип.}$ °C	ЭО	ПИ эВ	Атомный радиус, нм	Степень окисления
3	Литий Li	[He] 2s ¹	0,531	180,5	1347	0,97	5,39	0,157	+1
11	Натрий Na	[Ne]3s ¹	0,97	97,9	882,9	1,01	5,138	0,191	+1
19	Калий K	[Ar] 4s ¹	0,859	63,65	774	0,91	4,339	0,236	+1
27	Рубидий Rb	[Kr] 5s ¹	1.53	38,4	688	0,89	4,176	0,253	+1
55	Цезий Cs	[Xe] 6s ¹	1,88	28.4	678	0,86	3,893	0,274	+1
87	Франций Fr	[Rn] 7s ¹	–	–	–	–	–	–	+1

Физические свойства

Низкие температуры плавления, малые значения плотностей, мягкие, режутся ножом. Низкий потенциал ионизации, который уменьшается с увеличением атомного номера.

Химические свойства

Типичные металлы, очень сильные восстановители. В соединениях проявляют единственную степень окисления +1. Восстановительная способность увеличивается с ростом атомной массы. Все соединения имеют ионный характер, почти все растворимы в воде. Гидроксиды R–OH – щёлочи, сила их возрастает с увеличением атомной массы металла.

Воспламеняются на воздухе при умеренном нагревании. С водородом образуют солеобразные гидриды. Продукты сгорания чаще всего пероксиды.

Нахождение в природе

Li
Li₂O • Al₂O₃ • 4SiO₂ – сподумен

Na
NaCl – каменная соль

Na₂SO₄ • 10H₂O – глауберова соль (мирабилит)

NaNO₃ – чилийская селитра

K
KCl • NaCl – сильвинит

KCl • MgCl₂ • 6H₂O – карналлит

K₂O • Al₂O₃ • 6SiO₂ – полевошпат (ортоклаз)

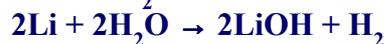
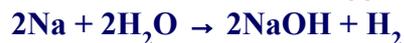
Химические свойства

Все щелочные металлы - очень сильные восстановители, в соединениях проявляют единственную степень окисления +1. Восстановительная способность увеличивается в ряду —Li–Na–K–Rb–Cs.

Все соединения щелочных металлов имеют ионный характер.

Практически все соли растворимы в воде.

1. Активно взаимодействуют с водой:



2. Реакция с кислотами:



3. Реакция с кислородом:



На воздухе щелочные металлы мгновенно окисляются. Поэтому их хранят под слоем органических растворителей (керосин и др.).

4. В реакциях с другими неметаллами образуются бинарные соединения:



Реагируют со спиртами и галогенопроизводными углеводородов (смотри "Органическую химию")

5. Качественная реакция на катионы щелочных металлов - окрашивание пламени в следующие цвета:

Li^+ – карминово-красный

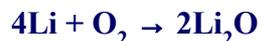
Na^+ – желтый

K^+ , Rb^+ и Cs^+ – фиолетовый

Оксиды щелочных металлов – R_2O

Получение

Окислением металла получается только оксид лития



(в остальных случаях получают пероксиды или надпероксиды).

Все оксиды (кроме Li_2O) получают при нагревании смеси пероксида (или надпероксида) с избытком металла:



Химические свойства

Типичные основные оксиды.

Реагируют с водой, кислотными оксидами и кислотами:



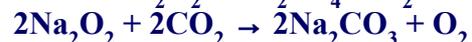
Пероксид натрия Na_2O_2

Получение

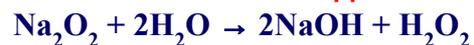


Химические свойства

1. Сильный окислитель:



2. Разлагается водой:



Надпероксид калия KO_2

Получение



Химические свойства

1. Сильный окислитель:



2. Разлагается водой:

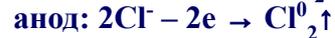
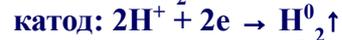


Гидроксиды щелочных металлов – ROH

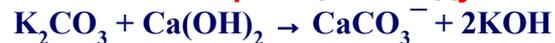
Белые, кристаллические вещества, гигроскопичны; хорошо растворимы в воде (с выделением тепла). В водных растворах нацело диссоциированы.

Получение

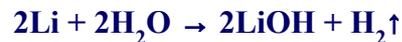
1. Электролиз растворов хлоридов:



2. Обменные реакции между солью и основанием:

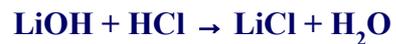


3. Взаимодействие металлов или их основных оксидов (или пероксидов и надпероксидов) с водой:

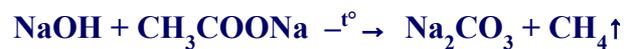


Химические свойства

R–OH – сильные основания (щелочи) (основность увеличивается в ряду LiOH – NaOH – KOH – RbOH – CsOH); реагируют с кислотными оксидами и кислотами:



При сплавлении NaOH с ацетатом натрия образуется метан:



Электрохимические процессы

Электродный потенциал

Одним из центральных понятий в электрохимии является электродный потенциал, который связан с возникновением двойного электрического слоя на границе металл-раствор.

Рассмотрим механизм возникновения электродного потенциала на примере ионно-металлического электрода, который представляет собой металлическую пластину, погруженную в полярную жидкость.

Как известно, в кристаллической решетке металлов находятся как атомы, так и ионы, связанные подвижным равновесием:



где Me – атом металла, Me^{n+} – ион металла, n – заряд иона, e^{-} – электрон.

Под действием полярных молекул воды ионы поверхностного слоя металла гидратируются и переходят в раствор, заряжая его положительно, а избыток электронов на металле создают отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда на электроде препятствует выходу катионов в раствор, часть же катионов из раствора, взаимодействуя с электронами, входят в узлы кристаллической решетки металла, которую они покинули. При достижении равенства скоростей выхода катионов в раствор и их вхождением в металл устанавливается динамическое равновесие.



где aq – молекулы воды.

Результатом установившегося динамического равновесия является возникновение двойного электрического слоя (рис. 1), который напоминает плоский конденсатор, одна из обкладок которого представлена поверхностью металла, а другая – слоем ионов, находящихся в растворе.

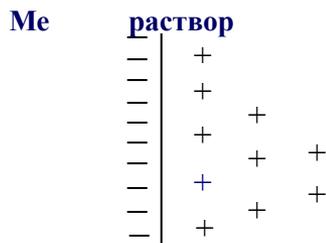


Рис. 1 Двойной электрический слой на границе раздела фаз металл – раствор

Однако ионный слой не весь сосредоточен у поверхности металла, а вследствие теплового движения частично размыт в растворе. На границе раздела фаз металл – раствор (как и в случае между обкладками конденсатора) возникает разность электростатических потенциалов, которую называют скачком потенциала или электродным потенциалом.

Аналогичный процесс можно наблюдать и при погружении металла в водный раствор собственной соли. Здесь могут наблюдаться три случая:

1. Вследствие увеличения концентрации катионов в растворе равновесие (1) будет смещено в сторону входа катионов в узлы кристаллической решетки, поэтому отрицательный заряд электрода в растворе собственной соли будет меньше, чем в чистой воде.

2. Изменяя концентрацию соли в растворе, можно добиться того, что образование двойного электрического слоя не произойдет.

3. Малоактивные металлы: медь, серебро, золото, платина и другие характеризуются наличием прочной металлической решетки (высокой энергией связи катиона с электроном). В данном случае окисление металла происходит с трудом, в то время как катионы из раствора активно осаждаются на поверхность металла. Электрод в этом случае заряжается положительно, а раствор отрицательно, из-за избытка оставшихся в нем анионов.

Таким образом, строение двойного электрического слоя, а следовательно, и электродный потенциал зависят от металла, который используют в качестве электрода, концентрации катионов металла в растворе, оказывающей влияние на равновесие (1), и температуры, которая влияет на K_p .

Зависимость электродного потенциала от концентрации катионов в растворе и температуры описывается уравнением:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})}$$

где n – число e^- участвующих в окислительно-восстановительной реакции, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, $a(\text{ox})$, $a(\text{red})$ – активности, соответственно, окисленной и восстановительной формы. Если рассматривать потенциал металла в растворе его собственной соли, то при $P = 101,3$ кПа и $T = 298$ К активность чистого металла постоянна и принята равной единице, следовательно $a(\text{red}) = a(\text{Me}) = 1$. В этом случае выражение (2) упрощается:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}(3) = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Me}^{n+})$$

В разбавленном растворе вместо активностей можно подставить концентрации. Уравнение (2) носит название уравнения Нернста, которое характеризует электродный потенциал в условиях отличных от стандартных. В данном уравнении φ^0 – стандартный электродный потенциал. Стандартным электродным потенциалом считают потенциал, возникающий при погружении металлического электрода в раствор собственной соли при стандартных условиях ($T = 298$, концентрация катионов металла – $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и измеренный относительно водородного электрода. Если в уравнении (2) подставить значения соответствующих констант R , T и F , то с учетом перехода от \ln к \lg получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]$$

Окислительно-восстановительные потенциалы

Окислительно-восстановительным называют потенциал, возникающий на границе платинового электрода и раствора, содержащего окисленную и восстановленную форму вещества. Для примера рассмотрим платиновую пластину, погруженную в водный раствор солей FeCl_2 и FeCl_3 .

Платина является инертным металлом и поэтому переход катионов платины в раствор невозможен.

Катионы Fe^{3+} являются окисленной формой по отношению к катионам Fe^{2+} и могут восстанавливаться, отбирая при этом электроны у платинового электрода и заряжая его положительно. Катионы Fe^{2+} являются восстановленной формой и отдают электроны платине, окисляясь до Fe^{3+} . При достижении равенства скоростей процессов окисления и восстановления устанавливается химическое равновесие.

Суммарный окислительно-восстановительный потенциал зависит от концентрации как окисленной (Fe^{3+}) так и восстановительной (Fe^{2+}) формы катионов железа в растворе и определяется уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом $\varphi_{\text{ox/red}}^0$ считают потенциал, возникающий на платиновом электроде, погруженном в раствор с концентрацией окисленной и восстановительной формы, равной 1 моль/л при температуре 298 К.

Измеряют величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов относительно стандартного водородного электрода. Некоторые значения $\varphi_{\text{ox/red}}^0$ приведены в таблице 2.

Измерение электродного потенциала

Измерить абсолютное значение электродного потенциала, возникающего на границе металл – раствор, невозможно, так как для подключения измерительного прибора необходим второй металлический электрод. В таком случае измеряют только относительную величину потенциала по отношению к электроду, принятому за стандарт. Согласно международному соглашению таким стандартным электродом является водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю.

Водородный электрод состоит из платиновой пластины, покрытой тонким слоем платиновой черни и опущенной в водный раствор серной кислоты с активной концентрацией $a(\text{H}^+)$, равной $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через этот раствор пропускается ток чистого водорода под давлением $101,3 \text{ кПа}$, который омывает платиновую пластину. Избыток водорода удаляется через верхнюю трубку (рис. 2). Платина, как и многие другие металлы этой группы, способна насыщаться водородом, в результате чего вся поверхность платиновой пластинки оказывается покрытой слоем водорода. В результате адсорбции на платине в газовой форме устанавливается равновесие



Таким образом, водородный электрод, подобно металлическому, представляет собой восстановительную форму H^0 , погруженную в раствор, содержащий окисленную форму H^+ .

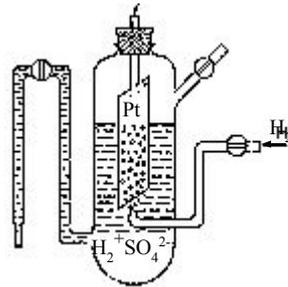


Рис. 2. Строение водородного электрода

Между поверхностным слоем водорода на платине и раствором устанавливается

равновесие



и возникает разность потенциалов, которая, как указано выше, принята равной нулю.

Для измерения величины стандартного электродного потенциала металлического электрода, данный электрод соединяют с водородным электродом проводником первого рода. При замыкании электрической цепи вследствие разности электродных потенциалов начнется движение электронов от электрода с меньшим потенциалом (обладающие избытком электронов) к электроду с большим потенциалом (обладающим меньшим количеством электронов). Так, если в качестве измеряемого электрода выступает цинк, то движение электронов будет направлено от цинка к платине. Уменьшение электронов на цинковой пластине будет смещать равновесие в сторону выхода катионов цинка в раствор, а следовательно на цинковом электроде будет протекать процесс окисления.



На водородном электроде катионы H^+ принимают электроны и восстанавливаются.



Принято считать электрод, на котором протекает процесс окисления – анодом, а на котором процесс восстановления – катодом.

Зная величину ЭДС, измеренную в такой системе, можно легко вычислить потенциал электрода (метод измерения ЭДС разобран в разделе 3).

Так как в рассматриваемом процессе катодом является водородный электрод, а

$$\begin{aligned} \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 &= 0 \\ - \varphi_A &= \text{ЭДС} \end{aligned}$$

Если потенциал измеряемого электрода больше водородного, то движение электронов будет направлено от платины к металлу и величина потенциала электрода будет положительной.

Электрохимический ряд напряжений металлов

Если расположить все металлы по возрастанию величины стандартного электродного потенциала, получают ряд напряжений металлов, который представляет собой электрохимическую характеристику металлов. В этом ряду, чем ниже алгебраическая величина электродного потенциала, тем с большей легкостью данный металл отдает электроны (окисляется) и тем самым проявляет более высокую восстановительную способность. Например, Ca ($\Phi_{Ca^{2+}/Ca}^0 = -2,8 \text{ В}$) является более сильным восстановителем, чем железо ($\Phi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В}$).

Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала, тем тяжелее данный металл отдает электроны, а катион, соответствующий данному металлу, является более активным акцептором электронов. Например, катион Cu^{2+} более сильный окислитель, чем Zn^{2+} , а тем более Cu^{2+} . Таким образом, в электрохимическом ряду напряжений с возрастанием величины стандартного электродного потенциала металлов увеличивается окислительная способность катионов, соответствующих этим металлам, восстановительная же способность атомов металлов в этом ряду уменьшается. С уменьшением стандартного электродного потенциала наблюдается зависимость, противоположная, рассмотренной выше.

Таблица 1
Электрохимический ряд напряжений
металлов

Электрод	,В	Электрод	,В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,127
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Na ⁺ /Na	-2,714	2H ⁺ /H ₂	-0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ²⁺ /Ti	-1,607	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺ /Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

Все металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до водорода, имеют более отрицательный потенциал, чем у водорода, а следовательно, в стандартных условиях могут быть окислены H^+ . По этой причине эти металлы могут вытеснять водород из растворов разбавленных сильных минеральных кислот. Металлы, расположенные после водорода, не вытесняют водород из растворов разбавленных кислот. Потенциал водородного электрода зависит от концентрации катионов H^+ в растворе

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg[H^+]$$

Так как величина $\lg[H^+] = -pH$

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 pH$$

Из этого следует, что металлы, имеющие более отрицательный потенциал, чем $-0,413$ В, могут восстанавливать водород из воды. К ним относятся металлы, включая кадмий. Однако на практике не все металлы, расположенные до кадмия, вытесняют водород из воды, а металлы, расположенные до водорода – водород из растворов кислот. Это происходит потому, что при окислении некоторых металлов на их поверхности образуются нерастворимые пленки, препятствующие дальнейшему взаимодействию. Примером этому может служить пассивирование свинца в серной кислоте из-за нерастворимости соли $PbSO_4$. Металлы в ряду электрохимического напряжения до магния взаимодействуют с водой, магний вытесняет водород из горячей воды, а все последующие металлы, включая кадмий, образуют на поверхности нерастворимые гидроксиды и не взаимодействуют с водой.

Таким образом, электрохимический ряд напряжений металлов нужно использовать с учетом особенностей данного химического процесса.

Таблица 2

Стандартных окислительно-восстановительных потенциалов

Электродная полуреакция	Потенциал, В
$O_2 + 2H_2O + 2e = HO_2^- + OH^-$	0,076
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e = HS^- + 4H_2O$	0,252
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e = 2Cr + 7H_2O$	0,29
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,401
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	0,588
$J_2 + 2e = 2J^-$	0,621
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77
$O_2 + 4H^+ + 4e = H_2O$ (при pH=7)	0,815
$Br_2 + 2e = 2 Br^-$	1,09
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,229
$Cr_2O_7^{2-} + 12H^+ + 6e = CrOH^{2+} + 5H_2O$	1,26
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,39
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2,01

Направление окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим реакцию хлорида железа (III) с хлоридом олова (II), которая протекает по схеме:



Для предсказания возможности протекания данной реакции необходимо рассчитать величину изобарно-изотермического потенциала ΔG . Реакция протекает в сторону уменьшения свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Однако для окислительно-восстановительных реакций критерием направленности процесса могут служить величины окислительно-восстановительных потенциалов.

Представим реакцию (5) в виде:



Каждая из этих реакций характеризуется своим потенциалом

$$\left(\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В. } \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,153 \text{ В} \right).$$

Так как перемещение электрона возможно от электрода с меньшим потенциалом к электроду с большим потенциалом, так и окислительно-восстановительная реакция протекает от меньшего значения окислительно-восстановительного потенциала к большему. На электроде с меньшим значением φ идет процесс окисления, а на электроде с большим значением φ – восстановления. Следовательно, в стандартных условиях катионы Fe^{3+} могут окислить катионы Sn^{2+} , так как значение

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$$

С увеличением концентрации катионов Sn^{4+} величина окислительно-восстановительного потенциала $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0$ увеличивается, а с увеличением концентрации Fe^{2+} величина $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ уменьшается.

Окислительно-восстановительная реакция возможна до установления в системе равенства потенциалов. Таким образом, разность $\Delta\varphi$ (т.е. ЭДС) при стандартных условиях может служить критерием возможности протекания процесса. Окислительно-восстановительная реакция протекает в направлении от меньшего окислительно-восстановительного потенциала к большему до состояния равновесия. В этом же направлении изменяется (уменьшается) свободная энергия Гиббса, которая связана с изменением потенциала уравнением

$$\Delta G = -nF\Delta\varphi$$

где n - число электронов,

F – число Фарадея.

Гальванический элемент

Гальванический элемент – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрический ток. Гальванический элемент состоит из двух электродов, соединенных металлическим проводником. Работа гальванических элементов основана на пространственном разделении процессов окисления и восстановления.

Например, если из окислительно-восстановительных систем Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu составить электрохимическую цепь (цинковую и медную пластинки поместить соответственно в растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$, разделенные диафрагмой), то получим гальванический элемент Даниэля-Якоби (рис. 3).

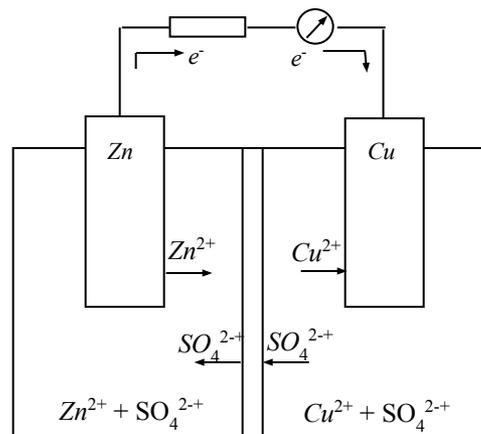


Рис. 3. Схема гальванического элемента Даниэля-

Якоби

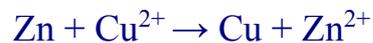
На границе раздела фаз металл – раствор возникает двойной электрический слой и устанавливаются равновесные электродные потенциалы, характеризующие равновесие для цинкового электрода $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$ и для медного электрода $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$.

Для внешней цепи этой электрохимической системы цинковый электрод станет отрицательным полюсом

($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B$), а медный – положительным ($\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34B$).

Если замкнуть внешнюю цепь, то вследствие разности потенциалов цинка и меди, часть электронов с цинковой пластины перейдет на медную. Это нарушит равновесие в двойном слое у цинка (его потенциал повысится) и у меди (ее потенциал понизится). Изменение потенциала связано с изменением концентрации катионов металла у электродов. Обе системы Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu снова стремятся к равновесию за счет окисления цинка ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$) и восстановления меди ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$). Этими процессами сохраняется разность потенциалов пластинок, обеспечивающая электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи анионы SO_4^{2-} перемещаются от медного электрода, где их избыток к цинковому, а катионы Zn^{2+} и Cu^{2+} - в обратном направлении, обеспечивая протекание ионного тока в растворе. Суммарный процесс выражается тем же уравнением реакции, что и при непосредственном взаимодействии окислительно-восстановительных систем

Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu .



Электрический ток в гальваническом элементе возникает за счет окислительно-восстановительной реакции, протекающей так, что окислительный и восстановительный процессы оказываются разделенными пространственно: на положительном электроде (катоде) происходит процесс восстановления, а на отрицательном (аноде) – процесс окисления.

Необходимое условие работы гальванического элемента – разность потенциалов электродов. Наибольшего значения работа гальванического элемента достигает при изотермическом обратимом проведении реакции. В этом случае разность потенциалов максимальна и называется электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС). При схематической записи гальванического элемента границу раздела между металлом и раствором обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между растворами – двумя чертами. Схема элемента Даниэля-Якоби, например, записывается в виде:



ЭДС элемента (E) равна разности электродных потенциалов Cu и Zn . Так как ЭДС величина положительная, то для ее расчета от потенциала катода вычитают потенциал анода ($E = \phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,1 \text{ В}$).

Измерить ЭДС элемента можно скомпенсировав ее от внешнего источника (противоположно направленной ЭДС) – компенсационным методом (рис. 4). Перемещая подвижный контакт K , можно подобрать такое положение на потенциометре, при котором ток в цепи будет отсутствовать и в системе у электродов достигается равновесие, т.е. создаются условия, необходимые для протекания обратимых полуреакций и электрическая работа элемента будет максимальна. Следовательно, падение напряжения на участке AK и есть ЭДС гальванического элемента.

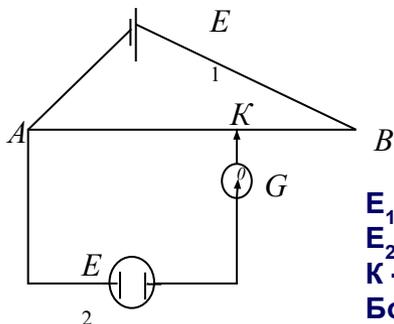


Рис. 4. Схема компенсационного измерения ЭДС

E_1 – внешний источник

E_2 – гальванический элемент, AB – потенциометр

K – подвижный контакт, G – гальванометр.

Более простой и менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента вольтметром, имеющим высокое входное сопротивление.

В рассмотренном элементе Даниэля-Якоби материал электрода сам участвует в окислительно-восстановительных реакциях. Такие элементы называются элементами с активным электродом. В окислительно-восстановительных гальванических элементах с инертными электродами металл электрода служит лишь передатчиком электронов. Например,



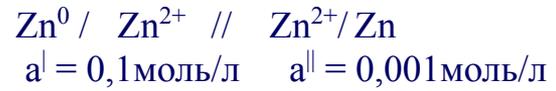
Один полуэлемент (электрод) представляет собой раствор, состоящий из смеси солей Sn^{2+} и Sn^{4+} , в который погружен платиновый электрод. На поверхности электрода устанавливается равновесие

$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e$, которое определяет потенциал электрода (в стандартных условиях)

$\phi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}}^0 = 0,15 \text{ В}$). В другом полуэлементе платиновый электрод погружается в раствор смеси солей Fe^{3+} и Fe^{2+} (например, FeCl_3 и FeCl_2). На его поверхности устанавливается равновесие $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e$, характеризующееся в стандартных условиях потенциалом

$\phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$. Следовательно, при замыкании внешней цепи, состоящей из этих двух полуэлементов, один из них будет выступать анодом ($\text{Pt}/\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$), а второй – катодом ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$) и $E = 0,77 \text{ В} - 0,15 = 0,62 \text{ В}$.

Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя одинаковые электроды и один и тот же раствор, но разной концентрации. В этом случае гальванический элемент называется концентрационным и работает он за счет выравнивания концентраций растворов.



$$E = \phi_K - \phi_A = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1 \text{Zn}^{2+}}{a_2 \text{Zn}^{2+}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0,059$$

ЭДС работающего элемента всегда меньше той расчетной величины, которая отвечает обратной электрохимической

реакции. Причиной этого является поляризация. Поляризацией называется явление изменения потенциала от своего равновесного значения при протекании тока. Если в отсутствии тока система находится в равновесии, то мерой поляризации служит перенапряжение: $\eta = \phi_p - \phi(i)$ где ϕ_p – равновесный потенциал, $\phi(i)$ – потенциал при протекание тока.

Возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса, который включает в себя по крайней мере три стадии:

1. подвод реагентов к электроду;
2. собственно электрохимическая реакция;
 - а) стадия разряда (окисления-восстановления), например, $H^+ + e \rightarrow H$;
 - б) химическая реакция, сопровождающая стадию разряда $2H \rightarrow H_2$.
3. отвод продуктов реакции.

Соответственно, в зависимости от характера самой медленной стадии различают три вида поляризации:

3.1 Концентрационная поляризация – изменение потенциала электрода по сравнению с исходным равновесным значением, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов. Этот вид поляризации наблюдается при работе элемента Даниэля-Якоби. При окислении цинкового электрода в приэлектродном слое накапливаются катионы цинка Zn^{2+} и согласно уравнению Нернста, потенциал этого электрода увеличивается. И, наоборот, у медного электрода концентрация ионов Cu^{2+} уменьшается вследствие их восстановления, и потенциал медного электрода уменьшается.

3.2. Химическая поляризация связана с изменением химической природы электрода. Так в элементе Вольта $Zn\ H_2SO_4\ Cu$ поверхность медного электрода (катода) насыщается водородом ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$) и образуется «водородный» электрод, потенциал которого имеет более низкое значение, чем потенциал медного электрода.

Изменение потенциала, обусловленное замедленностью электрохимических стадий реакций – называется электрохимической поляризацией и характеризуется перенапряжением перехода. Эта стадия играет главную роль в электрохимической кинетике, т.к. на перенос заряда непосредственно влияет потенциал электрода. Связь между перенапряжением перехода и плотностью тока выражается уравнением Тафеля: $\eta = a + b \lg i$

Константа «b» зависит от природы окислителя и восстановителя, температуры, «a» – от природы окислителя и восстановителя, состава раствора, температуры, материала электрода, «i» - плотность тока.

При использовании гальванического элемента, как источника питания, важное значение приобретает процесс устранения поляризации – так называемая деполяризация. Так, например, перемешивание раствора способствует уменьшению концентрационной поляризации. Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от плотности тока, протекающего в системе, так называемую поляризационную кривую. Согласно первому закону Фарадея, ток, протекающий в системе, пропорционален количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т.е. скорости электрохимической реакции. Так как в зависимости от площади электрода при вдном и том же потенциале токи могут быть разными, то скорость реакции относят к единице площади поверхности электрода и характеризуют плотность тока

На рисунке 5 представлены поляризационные кривые элемента Даниэля-Якоби.

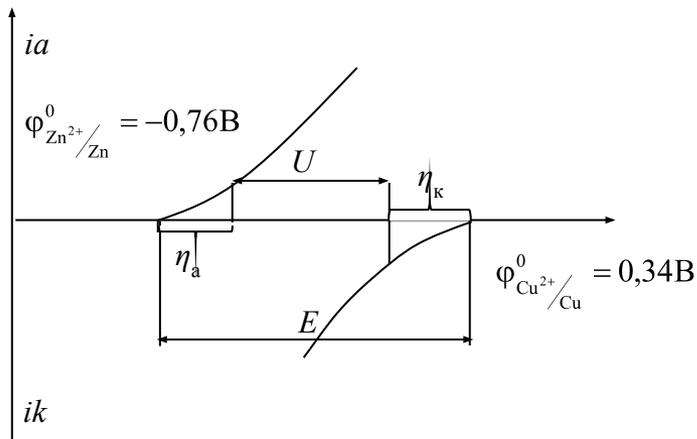


Рис. 5. Поляризационные кривые, характеризующие работу гальванического элемента

E – ЭДС гальванического элемента

U – напряжение, снимаемое с клемм

η_a и η_k - анодное и катодное перенапряжение, соответственно.

Скорость электрохимической реакции, протекающей на аноде, характеризуют плотностью анодного тока (i_a), на катоде – плотностью катодного тока (i_k). Перенапряжение обусловлено конечной скоростью электродной реакции и количественно характеризует замедленность протекания отдельных ее стадий.

Напряжение « U », измеряемое на электродах при протекании в системе плотности тока i , меньше, чем ЭДС. Чем больше ток в системе, тем сильнее отклонение потенциала от равновесного, т.е. тем выше поляризация и меньше U .

Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Процессы окисления и восстановления и в этом случае пространственно разделены: они протекают на разных электродах. На отрицательном электроде (катоде) происходит восстановление катионов, а на положительном электроде (аноде) – окисление анионов. Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов: состава электролитов, материала электрода, режима электролиза (i , T).

Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.

В качестве примера рассмотрим электролиз расплава бромида натрия. В расплаве соли бромида натрия NaBr существуют ионы Na^+ и Br^- . При подведении напряжения к электродам через расплав начнет протекать электрический ток.

Катионы Na^+ подходят к катоду и восстанавливаются до металлического натрия, за счет электронов, поступающих к электроду от внешнего источника $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$. К аноду подходят бромид-ионы Br^- и окисляются до Br_2 , отдавая электроны во внешнюю цепь $2\text{Br}^- - 2e = \text{Br}_2$.

Общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных реакций и для бромида натрия она выразится уравнением:

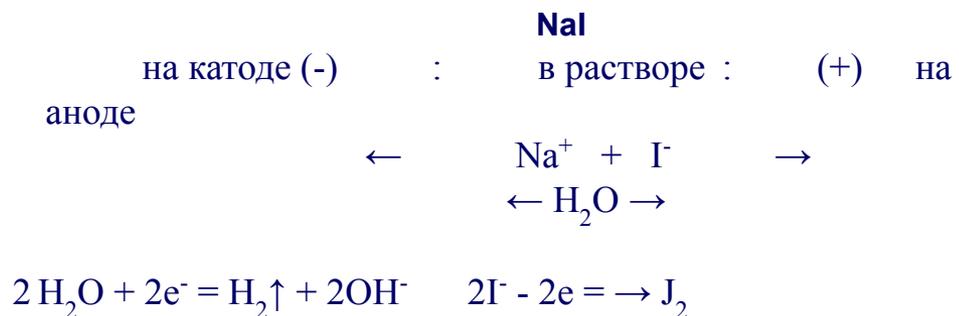


Электролиз водных растворов электролитов осложняется участием в электродных реакциях молекул воды, способных восстанавливаться на катоде ($2\text{H}_2\text{O} + 2e \xrightarrow{\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}} \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) и окисляться на аноде ($2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,814 \text{ В}$).

На электродах возможно и разрядка ионов H^+ и OH^- , относительная концентрация которых определяется средой. Из нескольких возможных параллельных электродных процессов будет протекать тот, осуществление которого требует меньшей затраты энергии. Критериями, определяющими преимущества того или иного электрохимического процесса, служат величины электродных потенциалов соответствующих равновесных систем. В общем случае на аноде легче окисляются атомы, молекулы или ионы с наименьшим электродным потенциалом, а на катоде восстанавливаются те ионы, молекулы, атомы, потенциалы которых наиболее высокие. Например, при электролизе нейтрального водного раствора NaI на катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как

$$\varphi_{H_2O/H_2}^0 = -0,41 \text{ В, а } \varphi_{Na^+/Na}^0 = -2,71 \text{ В. Окисляются же на аноде ионы } I^-, \text{ так } \varphi_{I_2/2I}^0 = 0,536 \text{ В, а}$$

$$\varphi_{O_2/H_2O}^0 = 0,814 \text{ В. Схематически это можно записать следующим образом:}$$



Для качественного предсказания результатов электролиза водных растворов электролитов можно руководствоваться следующими практическими правилами:

Для процессов на катоде:

1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющие электродный потенциал положительнее водородного (от Cu^{2+} до Au^{3+});
2. катионы металлов, электродные потенциалы которых отрицательнее потенциала алюминия включительно, не восстанавливаются, на катоде идет восстановление молекул воды или ионов H^+ ;
3. при электролизе солей металлов, электродные потенциалы которых находятся между потенциалами алюминия и водорода, на катоде выделяются совместно как металлы, так и водород.

Если электролит содержит катионы различных металлов, то при электролизе восстановление их на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так из смеси Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} сначала будут восстанавливаться катионы меди, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$, затем катионы олова $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$ и, наконец, катионы хрома $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744 \text{ В}$.

Для процессов на аноде:

характер окислительных процессов зависит от материала электрода. Различаются нерастворимые (инертные) электроды и растворимые (активные) электроды. Инертные электроды изготавливаются обычно из платины, графита, иридия. В процессе электролиза они служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь. При использовании инертных электродов:

1. в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот в порядке возрастания их ϕ (S^{-2} , I^- , Br^- , Cl^-);
2. при электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородосодержащих кислот (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), на аноде окисляются молекулы воды.
3. в щелочных растворах окисляются гидроксид-ионы:

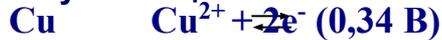


При использовании растворимых анодов (из меди, цинка, никеля, серебра и т.д.) анодному окислению будет подвергаться сам материал анода:

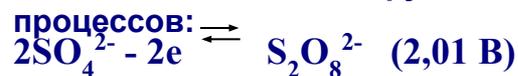


анод уходит в раствор
уходят во внешнюю цепь

Так, например, при электролизе раствора сульфата меди с медным анодом происходит его растворение, поскольку потенциал системы:



меньше потенциалов других возможных анодных

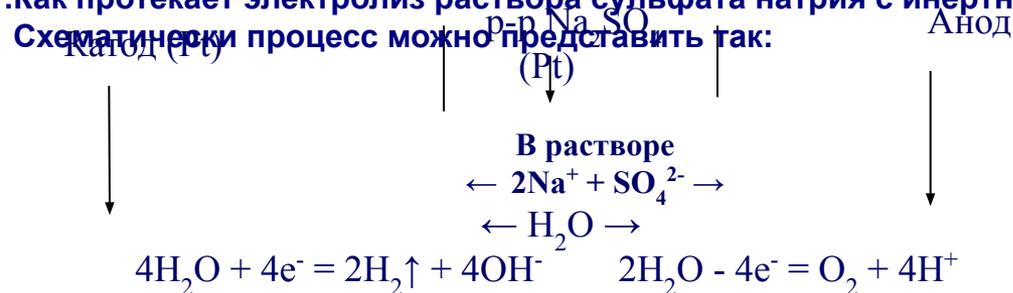


Как будет показано ниже, указанные правила не являются догмой, а руководством к действию и зачастую процессы на аноде и катоде осложняются, так как на практике электрохимические процессы проводят в условиях отличных от стандартных.

Рассмотрим несколько примеров электролиза водных растворов:

1. Как протекает электролиз раствора сульфата натрия с инертными электродами.

Схематически процесс можно представить так:



Из вышеприведенной схемы видно, что если катодное и анодное пространство будут разделены перегородкой, то в прикатодном пространстве будут накапливаться катионы Na^+ гидроксид-анионы, образующиеся в результате восстановления воды. При упаривании воды из этого раствора может быть выделен NaOH . Около анода среда становится кислой, вследствие окисления воды, в результате чего в этой области накапливается серная кислота. Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы H^+ и OH^- образуют воду.

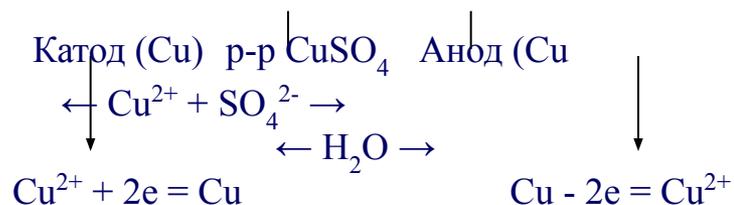


Электролиз водного раствора Na_2SO_4 в конечном итоге сводится к электролизу воды, которая окисляется на аноде и восстанавливается на катоде.



1. Как протекает электролиз водного раствора сульфата меди с применением электродов из меди.

Схематически процесс изобразится следующим образом:



Медный анод растворяется, ионы меди Cu^{2+} перемещаются к катоду и там восстанавливаются до свободного металла. При равных площадях электродов количество соли в растворе остается неизменным: сколько меди растворяется на аноде, столько же ее восстанавливается на катоде.

Напряжение разложения электролита. Поляризация электродов

Протекание электрического тока через электрическую ванну приводит к сдвигу потенциалов от их равновесных значений, отвечающему определенной плотности тока, т.е. к поляризации электродов.

Рассмотрим электролиз 0,1М раствора HCl. Если к электродам приложить небольшую разность потенциалов от внешнего источника тока, а затем постепенно ее увеличивать, то можно зафиксировать изменение силы тока в цепи в зависимости от приложенного напряжения (рис. 6). Лишь при определенном напряжении (1,3 В) происходит резкое увеличение тока в цепи и одновременно начинается видимое разложение электролита.

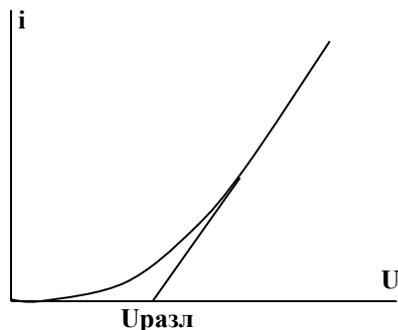


Рис. 6. Зависимость силы тока от напряжения при электролизе

При электролизе водного раствора серной кислоты это напряжение $-1,7$ В, а для раствора сульфата натрия $-2,3$ В. То есть каждому электролиту свойственно определенное минимальное напряжение, которое необходимо приложить к раствору, чтобы начался электролиз. Такое необходимое напряжение получило название «напряжение разложения» (Уразл.).

Это объясняется тем, что катодный и анодный процессы



для раствора HCl сопровождаются химической поляризацией электродов, обусловленной превращением катода в водородный электрод а анода в хлорный с соответствующими потенциалами (рис. 7).

Епол =

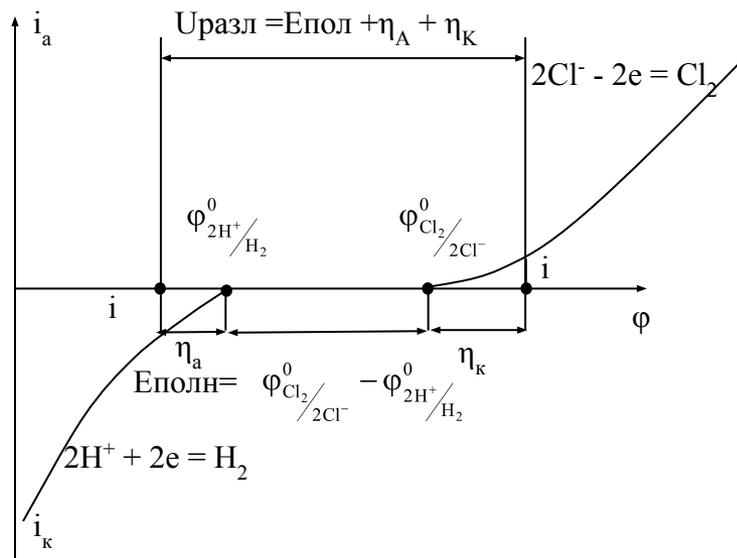


Рис. 7. Поляризационные кривые, иллюстрирующие процессы при электролизе раствора HCl с платиновым электродом

В результате поляризации электродов возникает гальванический элемент, электродвижущая сила которого равна

$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \varphi_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 = 1,36 - 0,000 = 1,36 \text{ В}$$

имеет направление противоположное внешней ЭДС. Возникновение обратной ЭДС при электролизе, называемой ЭДС поляризации, составляет сущность явления поляризации при электролизе. Поэтому электролиз возможен при условии компенсации ЭДС поляризации внешним напряжением. Часто реально напряжение разложения оказывается много больше ЭДС поляризации, так как необходимо скомпенсировать еще и водородное перенапряжение на катоде и хлорное перенапряжение на аноде, вызванные замедленностью реакции разряда.

Таким образом, в общем случае напряжение, при котором будет происходить электролиз (напряжение разложения), складывается из ЭДС поляризации ($E_{\text{пол}} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$), анодного и катодного перенапряжения ($\eta_{\text{а}}$ и $\eta_{\text{к}}$), омического падения напряжения на электролите ($\Delta U_{\text{эл}}$).

$$U_{\text{разл}} = E_{\text{пол}} + \eta_{\text{а}} + \eta_{\text{к}} + \Delta U_{\text{эл}}$$

Перенапряжение для катодных реакций, в процессе которых выделяются металлы, обычно невелико. Так, для меди и цинка $\eta_{\text{к}}$ достигает несколько десятков милливольт. Ртуть, серебро, олово, свинец выделяются из водных растворов солей почти без перенапряжения. Наибольшее перенапряжение достигается у металлов семейства железа, доходя до нескольких десятых долей вольта. Очень велико перенапряжение при выделении водорода (водородное перенапряжение). Оно очень сильно зависит от природы катода и состояния его поверхности. Эта зависимость отражена в константе «а» уравнения Тафеля

($\eta = a + b \lg i$). Постоянная «b» при 20°C для всех металлов $\approx 0,12 \text{ В}$. В кислых растворах при $i = 1 \text{ А/см}^2$ величина «а» для разных металлов имеет следующие значения: платина – 0,1 В; железо – 0,7 В; медь – 0,87 В; олово – 1,2 В; цинк – 1,24 В; свинец – 1,56 В; ртуть – 1,47 В. Это делает возможным при электролизе водных растворов разряд ионов тех металлов (Ni, Cd, Cr, Zn и др., вплоть до Mn), потенциалы которых оказываются в соответствующих условиях более электроотрицательными, чем потенциал водородного электрода (рис. 8). Благодаря этому получили широкое распространение методы электроосаждения металлов: например, электролитическое хромирование, цинкование, никелирование, лужение. На ртутном катоде из нейтральных водных растворов удается восстановить даже натрий. Протекание анодных реакций часто сопровождается выделением газов и для них характерно также высокое перенапряжение, особенно для кислорода $\eta_{\text{о}_2} = 1,5 \text{ В}$. Из-за большого кислородного перенапряжения в случае электролиза раствора NaBr или HCl на платиновом аноде выделяются Br_2 ($\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = 1,06 \text{ В}$) и Cl_2 ($\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$),

а не кислород, хотя в нейтральной и кислой средах соответственно равновесный потенциал кислородного электрода ниже, чем у брома и хлора (0,81 В и 1,23 В).

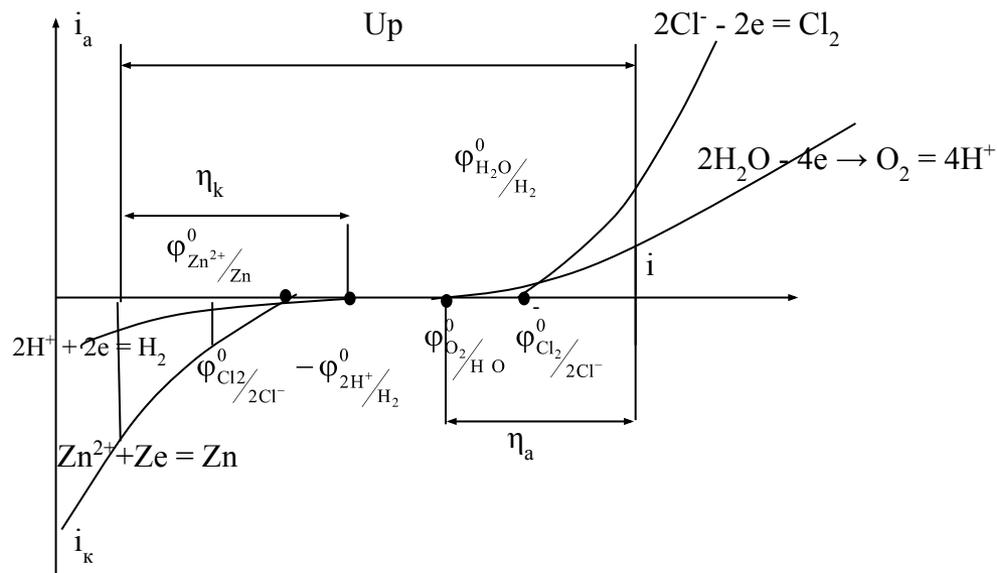


Рис. 8. Полризационные кривые, иллюстрирующие процессы при электролизе водного раствора хлорида цинка с графитовыми электродами

Водородное и кислородное перенапряжение имеет большое прикладное значение и должно учитываться при электролизе водных растворов. Их роль в процессах очень различна. Она негативна, например, при промышленном получении кислорода и водорода электролитическим способом, так как перенапряжение связано с дополнительным расходом электроэнергии в этом случае и, позитивна при электролитическом получении металлических покрытий, при зарядке кислотных аккумуляторов и т.д.

Количественная характеристика электролиза выражается двумя законами Фарадея:

1. Масса вещества, выделяющегося на электродах, прямо пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества $m = K_3 Q = K_3 I \cdot t$, где m – масса выделившегося вещества, Q – количество электричества (Кл),

I – сила тока (А), t – время (с), K_3 – электрохимический эквивалент вещества, выделившегося на электродах при протекании тока силой в 1 А в течение 1 сек (или количеством электричества в 1 Кл).

2. При электролизе различных электролитов равные количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные молярным массам их эквивалентов.

$$m K_3 = \frac{M_3}{F};$$

$\frac{M_3}{F}$, где t

F – число Фарадея,

M_3 – молярная масса эквивалента.

Если $I \cdot t = F = 96500$ Кл, то $m = M_3$. Для химического превращения молярной массы эквивалента любого вещества необходимо пропустить через электролит количество электричества, равное числу Фарадея (96500 Кл).

На законах Фарадея основан один из точных способов измерения количества электричества, прошедшего в системе. Для этого служат приборы, называемые кулонометрами.

Вследствие параллельных побочных процессов масса вещества, получаемого при электролизе, оказывается часто меньше той, которая соответствует количеству прошедшего электричества. Отношение массы реально выделенного вещества на электроде к теоретической и умноженное на 100% называют выходом по току:

$$\eta_3 = \frac{m_{\text{экс}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

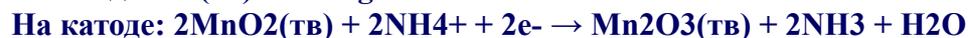
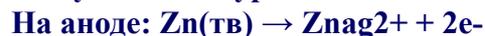
Химические источники тока

Любой гальванически элемент может быть источником постоянного тока. Но лишь немногие из них удовлетворяют техническим требованиям, делающим возможным их использование.

В основе некоторых современных сухих батарей, питающих слуховые аппараты, карманные фонари, переносную аппаратуру связи, лежит схема элемента Лекланше, предложенная в 1876 г.:



Удобство такого портативного источника тока заключается в том, все его составные части представляют собой твердые или пастообразные вещества, упаковка которых предотвращает их попадание на окружающие предметы. Анодом сухого элемента служит его цинковая оболочка, а катодом – графитовый стержень, спрессованный в слой оксида марганца (IV) и углерода. В качестве электролита используется паста из хлорида цинка, хлорида аммония и воды. На электродах сухого элемента протекают следующие полуреакции.



Суммарная реакция описывается уравнением:



Напряжение такого элемента – 1,5 В. Сухие элементы представляют собой первичные химические источники тока (или гальванический элемент одноразового действия). После разрядки сухой элемент использовать нельзя и его приходится выбрасывать.

Вторичным источником тока являются аккумуляторы. Работоспособность разряженного аккумулятора можно восстановить, зарядив его, т.е. пропустив через него в обратном направлении ток от внешнего источника (электролиз). При зарядке аккумулятор работает как электролизер, а при разрядке – как гальванический элемент. Процессы заряда аккумуляторов осуществляются многократно. В таблице 3 приведены характеристики наиболее распространенных гальванических элементов. Наиболее распространенным является свинцовый (кислотный) аккумулятор. Свинцовый аккумулятор представляет собой систему свинцовых перфорированных пластин, заполненных губчатым свинцом и являющихся катодом, а положительным электродом служит оксид свинца PbO_2 , впрессованный в свинцовую решетку.

В качестве электролита используется 30%-ный раствор серной кислоты. Схема аккумулятора:



При погружении пластины в серную кислоту на их поверхности образуется труднорастворимая соль-сульфат свинца PbSO_4 . В этом состоянии электроды имеют одинаковый химический состав и окислительно-восстановительное взаимодействие невозможно, аккумулятор разряжен. Поэтому предварительно проводят зарядку аккумулятора, пропуская через него постоянный электрический ток от внешнего источника. Процессы, протекающие при зарядке подобны процессам при электролизе.

На катоде (-) происходит процесс восстановления.



Этой реакции разряда соответствует электрохимическая реакция:



На аноде (+) ионы Pb^{2+} окисляются.



Образующаяся соль подвергается гидролизу



с последующим разложением



т.е. конечным результатом является образование оксида свинца (IV) - PbO_2 .

Таким образом, после зарядки один электрод аккумулятора представляет собой губчатый металлический свинец, а другой – оксид свинца (IV).

Общее химическое уравнение процесса зарядки:

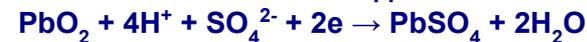


При работе аккумулятора (разрядке) процессы на электродах протекают в обратном направлении.

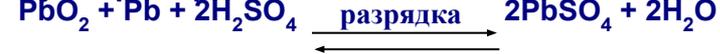
Окисление на аноде:



Восстановление на катоде:



Суммарная реакция



В процессе зарядки концентрация кислоты увеличивается, а в процессе разрядки наоборот, уменьшается. Относительная плотность серной кислоты указывает насколько разряжен аккумулятор. ЭДС свинцового аккумулятора достигает 2,1 В. Напряжение при заряде выше ЭДС и растет в течение заряда. В конце напряжение достигает значения, достаточного для электролиза воды, тогда начинается выделение водорода и кислорода, поэтому выделение пузырьков газа (кипение) служит признаком окончания заряда аккумулятора.

При разрядке аккумулятора его ЭДС и напряжение падают. Если напряжение упадет ниже 1,7 В, на электродах начинается образование пленки PbSO_4 особой кристаллической структуры (так называемое сульфатирование), которая изолирует электроды от электролита. Вследствие этого недопустимо снижение напряжения до 1,7 В.

Свинцовый аккумулятор обладает высоким КПД ($\approx 80\%$), высокой ЭДС, простотой и невысокой ценой. Недостатки – небольшая удельная

Топливный элемент

Разновидностью гальванического элемента является топливный элемент, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции сгорания газообразного и жидкого топлива превращается непосредственно в электрическую. Особенность топливных элементов состоит в том, что топливо и окислитель подводятся по мере их расходования. Это обеспечивает непрерывность работы источника тока теоретически в течение сколь угодно длительного времени. Одновременно и также непрерывно выводятся продукты окисления. В качестве окислителя в топливных элементах почти всегда используется или чистый кислород или кислород воздуха. В качестве топлива применяются водород, гидразин, метанол, водяной и генераторный газы. Наибольшие успехи достигнуты в разработке водородно-кислородного топливного элемента.

Рассмотрим работу такого топливного элемента, который представляет собой два электрода специальной конструкции, погруженные в раствор щелочи (KOH). К поверхности одного из них непрерывно подводится водород (топливо), а к другому окислитель (кислород).

При замыкании внешней цепи на аноде протекает реакция окисления водорода:



На катоде восстанавливается кислород:



По внешней цепи электроны перемещаются от анода к катоду, а в растворе цепь замыкается движением ионов OH^- от катода к аноду. Суммарное уравнение реакции сводится к получению воды.



Для эффективной работы топливного элемента используются катализаторы, которые наносят на электроды.

Некоторые гальванические элементы, применяемые в промышленности и на транспорте

Название элемента	Электрохимическая схема	Электрохимические процессы		ЭДС В
		у анода	у катода	
Марганцево-магнийевый	$Mg/MgBr_2//MnO_2/C$	$Mg-2e^- \rightarrow Mg^{2+}$	$2MnO_2+H_2O+2e^- \rightarrow Mn_2O_3+2OH^-$	2,0
Свинцово-цинковый	$Zn/H_2SO_4//PbO_2/Pb$	$Zn-2e^- \rightarrow Zn^{2+}$	$PbO_2+2e^-+4H^+ \rightarrow PbO_2+2H_2O$	2,5
Серебряно-цинковый с оксидом серебра	$Zn/KOH//Ag_2O/Ag$	$Zn-2e^- \rightarrow Zn^{2+}$	$Ag_2O+H_2O+2e^- \rightarrow 2Ag+2$	1,85
Кислородно-цинковый	$Zn/NH_4Cl//O_2/C$	$Zn-2e^- \rightarrow Zn^{2+}$	$O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$ $4OH^-+4NH_4^+ \rightarrow 4NH_3+4H_2O$	1,4
Свинцово-кадмиевый	$Cd/H_2SO_4//PbO_2/Pb$	$Cd-2e^- \rightarrow Cd^{2+}$	$PbO_2+2e^-+4H^+ \rightarrow Pb^{2+}+2H_2O$	2,2

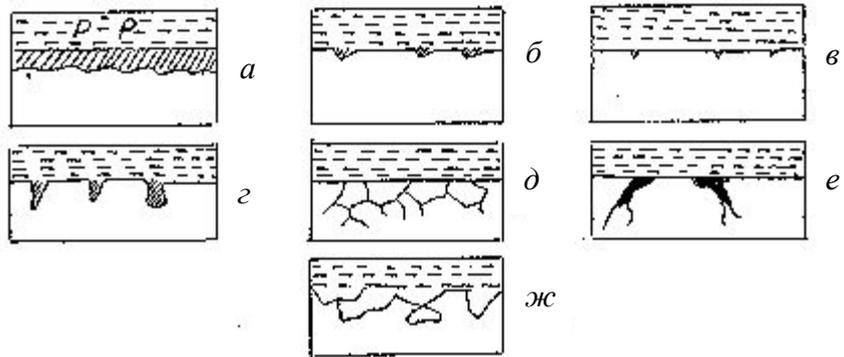
Важнейшей проблемой топливного элемента является кинетика электродных процессов – даже при очень слабом токе напряжение на клеммах источника быстро падает, так как элемент сильно поляризуется. Только большая скорость реакции окисления и восстановления позволяет получить довольно высокий коэффициент использования топлива. Для снижения поляризации топливного элемента используются пористые электроды с сильно развитой поверхностью, изготовленные из порошков металлов или угля, обладающие каталитическим действием. В качестве катализаторов электродов используются металлы платиновой группы, серебро, специально обработанные никель и кобальт (поэтому топливные элементы еще являются дорогостоящими). Скорость электродных процессов можно также увеличить путем увеличения температуры и давления. Топливные элементы вырабатывают постоянный ток низкого напряжения (1-1,1 В), обеспечивают довольно высокий КПД 70% (по сравнению с тепловыми машинами), работают бесшумно и не выделяют вредных продуктов. Топливные элементы использовались в космических кораблях «Джемини» и «Аполлон».

Коррозия

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды. Вред, причиняемый коррозией, весьма велик. По имеющимся данным, примерно треть получаемого металла выбывает из технического употребления из-за коррозии.

В процессе коррозии происходит переход из металлического состояния в ионное. Коррозия – самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением свободной энергии ($\Delta G < 0$), увеличением энтропии системы и определенным энергетическим эффектом.

В некоторых случаях коррозия поражает всю поверхность, в других – часть ее. Характер разрушения зависит от свойств металла и условий протекания процесса. На рис. 7 представлены различные виды коррозионных разрушений: равномерное (а), пятнами (б), точечное (в), питтинг (г), межкристаллитное (д), растрескивающее (е), селективное (ж). Наиболее опасными являются питтинг и межкристаллитные разрушения.



7. Виды коррозионный разрушений

По принципу их протекания все коррозионные процессы принято подразделять на: химические и электрохимические.

Химическая коррозия

Химическая коррозия обусловлена взаимодействием металла с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока. Химической коррозии подвергаются детали и узлы машин, работающих в атмосфере кислорода, галогенов, при высоких температурах (турбинные, ракетные двигатели, оборудование химических производств).

Механизм реакции сравнительно прост. Продукты реакции образуются на тех участках металлической поверхности, которые вступили в реакцию. Так, на железе при 250-300°C появляется видимая пленка оксидов, при 600°C и выше поверхность металла покрывается слоем окалина, состоящей из оксидов железа различной степени окисления (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Окалина не может защитить металл от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые позволяют проникать кислороду к металлу. При повышении температуры свыше 800°C скорость окисления железа резко увеличивается. Образующиеся на металле оксидные пленки часто препятствуют дальнейшему окислению (образуется так называемая «защитная» пленка, которая препятствует проникновению к металлу как газов, так и жидкостей). Защитными свойствами обладает только та пленка, которая может покрывать сплошь весь металл. Расчеты показывают, что это возможно, если объем оксида металла больше объема самого металла, пошедшего на образование этого оксида:

$$V_{\text{окс}} / V_{\text{ме}} > 1$$

Для щелочных и щелочно-земельных металлов это условие не соблюдается ($V_{\text{окс}} / V_{\text{ме}} < 1$). Такие пленки защитными свойствами не обладают и эти металлы ввиду своей химической активности принадлежат к числу коррозионно нестойких. На алюминии и хrome образуются хорошие защитные пленки, благодаря чему металлы в атмосферных условиях коррозионно стойки (хотя химически активны). Толщина таких пленок крайне мала, например, на алюминии она достигает только 100 Å. Такие пленки состоят всего из нескольких слоев молекул и могут быть обнаружены только специальными оптическими методами. Если металл, покрытый пленкой, продолжает корродировать, то это означает, что имеет место диффузия атомов кислорода сквозь пленку к металлу, а атомов металла – в обратном направлении. Диффузия металла и кислорода в слое твердого защитного оксида может происходить по одному из двух возможных механизмов:

- а) движение ионов в междоузельном пространстве кристаллической решетки;
- б) движение ионов по пустым узлам решетки.

Первый механизм имеет место при образовании пленок ZnO , CdO , BeO , Al_2O_3 ; второй – Cu_2O , FeO , NiO , CoO , ZrO_2 , TiO_2 . Диффузия катионов в защитной пленке сопровождается одновременным перемещением в том же направлении эквивалентного числа электронов в междоузлиях при первом механизме и по «электронным дефектам» (катионом с более высокой валентностью) при втором механизме. При повышении температуры окисление металлов на воздухе происходит более интенсивно (увеличивается скорость диффузии).

Электрохимическая коррозия

Разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе электрического тока называется электрохимической коррозией.

В атмосферных условиях роль электролита играет водная пленка на металлической поверхности, в которых часто растворены электропроводящие примеси. Electroдами обычно являются сам металл и примеси в нем содержащиеся. В качестве примера рассмотрим действие серной кислоты на железо, содержащего примесь меди. При таком контакте возникает множество микроскопических гальванических элементов.



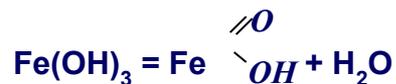
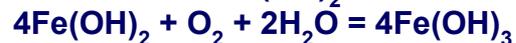
Более активный металл-железо – окисляется, посылая электроны атомам меди и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , а ионы водорода разряжаются (восстанавливаются) на меди.

Помимо этого железо может растворяться и при непосредственном взаимодействии с кислотой ($\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$), но опыт показывает, что скорость этой реакции мала по сравнению со скоростью растворения железа как анода гальванопары. Механизм коррозии в кислой и нейтральной среде различен.

Рассмотрим коррозию технического железа на воздухе, когда оно покрыто влажной пленкой или находится в растворе электролитов с небольшой концентрацией гидроксид ионов. В качестве анода здесь служит основной металл – железо, катодом, являются примеси содержащиеся в металле, например, зерна графита:



Ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+}



ржавчина

Согласно теории электрохимической коррозии при соприкосновении металла с электролитом на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы металлов, катодами – загрязнения, примеси и участки металла, имеющие более положительный потенциал. Механическая обработка изменяет электродный потенциал, поэтому соприкосновение двух участков металла деформированного и недеформированного достаточно для появления разности потенциалов. Корродировать будет деформированный участок. Разность потенциалов возникает и там где соприкасаются обнаженный и покрытый пленкой участки.

Поскольку ионы и молекулы, связывающие электроны в катодном процессе, называют деполяризаторами, то часто говорят о водородной деполяризации в кислой и кислородной деполяризации в нейтральной и скабощелочной средах.

Поскольку электрохимическая коррозия обусловлена деятельностью гальванических элементов, можно сделать вывод, что факторы способствующие деятельности гальванических элементов *усиливают* коррозию. Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. Скорость коррозии возрастает с ростом температуры и с увеличением концентрации окислителя в растворе.

Нередко продукты коррозии оказываются малорастворимыми в данной среде и своим присутствием защищают металл от дальнейшего разрушения. Например, железо в щелочных растворах, свинец в разбавленной серной кислоте коррозионно стойки вследствие образования пленок $Fe(OH)_2$, $PbSO_4$.

Большое значение в процессах коррозии имеют поляризация электродов, образование пленок на металлах, пернапряжение водорода. Если бы в коррозионных процессах не происходило поляризации электродов (см. поляризация), то процессы коррозии протекали бы с такой скоростью, что железо и ряд других металлов потеряли бы свое значение в технике.

Подземная коррозия

Под влиянием веществ, растворимых в почве или под действием блуждающих токов, происходит разрушение газо- и нефтепроводов, оболочек кабелей, металлических конструкций, свай (почвенная коррозия). Интенсивность почвенной коррозии зависит от агрессивности действующих кислот, органических соединений и от деятельности бактерий. Наиболее активными считаются торфянистые и болотистые почвы. Под действием блуждающих токов, исходящих от электроустановок, работающих на постоянном токе, трамваев, метро, электрических железных дорог. Блуждающие токи вызывают появление на металлических предметах (трубопроводах, кабелях, рельсах участков входа и выхода постоянного тока, т.е. образование катодных и анодных зон на металле (анодные зоны – места выхода тока подвергаются коррозии. Блуждающие токи от источников переменного тока вызывают слабую коррозию изделий из стали и сильную – у изделий из цветных металлов.

Резко увеличивают коррозию ионы хлора, брома, йода.

Методы защиты от коррозии

Классификация коррозионных сред

Среда, в которой металл подвергается коррозии (коррозирует) называется коррозионной или *агрессивной средой*. По степени воздействия на металлы коррозионные среды целесообразно разделить на:

- *неагрессивные;*
- *слабоагрессивные;*
- *среднеагрессивные;*
- *сильноагрессивные.*

Для определения степени агрессивности среды при атмосферной коррозии необходимо учитывать условия эксплуатации металлических конструкций зданий и сооружений. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям внутри отапливаемых и неотапливаемых зданий, зданий без стен и постоянно аэрируемых зданий определяется возможностью конденсации влаги, а также температурно-влажностным режимом и концентрацией газов и пыли внутри здания. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям на открытом воздухе, не защищенным от непосредственного попадания атмосферных осадков, определяется климатической зоной и концентрацией газов и пыли в воздухе. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям, которые представлены в таблице:

Относительная влажность внутри помещений и характеристика	Степень агрессивности среды в зависимости от условий эксплуатации конструкций		
		внутри зданий	
климатической зоны	на открытом воздухе	в условиях периодической конденсации влаги	без конденсации влаги
60 % сухая	слабая слабая средняя сильная	неагрессивная слабая средняя средняя	неагрессивная неагрессивная слабая средняя
61-75 % нормальная	слабая средняя средняя сильная	слабая средняя средняя сильная	неагрессивна я слабая средняя средняя
более 75 % влажная	средняя средняя сильная сильная	слабая средняя сильная сильная	слабая средняя средняя средняя

Таким образом, защита металлических конструкций от коррозии определяется агрессивностью условий их эксплуатации. Наиболее надежными защитными системами металлических конструкций являются алюминиевые и цинковые покрытия.

Широко применяются следующие методы защиты металлических конструкций от коррозии:

1. Защитные покрытия.

2. Анतिकоррозионное легирование металла.

3. Электрохимическая защита.

4. Обработка коррозионной среды.

5. Разработка и производство новых металлических конструкционных материалов повышенной коррозионной устойчивости.

Выбор одного из методов защиты основывается не только на технических соображениях, но и на экономических расчетах. Наиболее дешевым и распространенным методом являются лакокрасочные покрытия.

Наличие пассивных пленок, образующихся в атмосфере на поверхности таких металлов, как алюминий, титан, хром, никель, значительно повышает их коррозионную стойкость. Защитная способность этих пленок зависит от плотности и электронной проводимости. Пассивные пленки наносят искусственно на такие металлы, как алюминий, железо (воронение железа), медь, магний.

Такие искусственно созданные пленки имеют значительно большую толщину и обладают большей механической и противокоррозионной стойкостью. Широко используют жаростойкое легирование, т.е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость. Например, для повышения коррозионной стойкости стали в нее вводят легирующие элементы - хром, никель, титан, вольфрам, присутствие которых обеспечивает возникновение на поверхности сплошных пассивных пленок.

Для защиты от коррозии используют металлические покрытия. По характеру защитного действия различают анодные и катодные покрытия. К анодным покрытиям относятся такие покрытия, в которых покрываемый металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом (оцинкованное железо). К катодным относятся покрытия из менее активных металлов (луженое железо, никелевое покрытие железа).

Пока слой, покрывающий основной металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими двумя видами покрытий нет. При нарушении целостности покрытия создаются совершенно различные условия. В порах цинкового покрытия на железе при образовании микрогальванического элемента цинк является анодом, а железо - катодом. Цинк растворяется в электролите, а железо не будет разрушаться до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие. Никелевое покрытие на железе - катодное. При образовании микрогальванического элемента железо выполняет роль анода и разрушается.

Для защиты от коррозии в коррозионную среду вводят небольшое количество добавок, или замедлителей коррозии (ингибиторов), которые в зависимости от среды разделяют на парофазные (или летучие) и жидкофазные. В качестве жидкофазных ингибиторов для нейтральных растворов применяют в основном неорганические ингибиторы анионного типа (нитриты, хроматы, фосфаты). Их тормозящее действие сводится к образованию или оксидных пленок, или пленок труднорастворимых соединений, в результате которого потенциал сдвигается в область более положительных значений. Ингибиторами кислотной коррозии, как правило, являются органические соединения, которые, абсорбируясь на поверхности металла, тормозят как анодный, так и катодный процесс.

В агрессивных средах (морская вода, почва) применяют электрохимический метод защиты. В промышленности часто применяют так называемую протекторную защиту. К стальной конструкции корпуса судна, трубопровод присоединяют пластины цинка или алюминия. При этом образуется макрогальванический элемент, где роль анода выполняет цинк, а защищаемая конструкция становится катодом, коррозия конструкции вследствие сдвига потенциала уменьшается или вообще прекращается.

В других методах, называемых катодной защитой, аналогичный результат достигается присоединением защищаемого металла к отрицательному полюсу внешнего источника.

Сравнительно легкопассивирующие металлы, такие, как титан, никель, нержавеющая сталь, можно защитить от коррозии, присоединяя их к положительному полюсу генератора (так называемая анодная защита). Анодную плотность тока доводят до величины, которая приводит к полной пассивации, в результате чего металл перестает растворяться. Этот метод применяют для защиты конструкции от коррозии в сильно агрессивных средах.