

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

ХИМИЯ

сборник учебно-методических материалов
для направления подготовки 03.03.02 – Физика

Благовещенск, 2019

*Печатается по решению
редакционно-издательского совета
инженерно-физического факультета
Амурского государственного
университета*

Составитель: С.А. Лескова

Химия: сборник учебно-методических материалов для направления подготовки
03.03.02 Физика – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2019.

Рассмотрен на заседании кафедры химии и естествознания 20.05.2019, протокол № 10

© Амурский государственный университет, 2019

© Кафедра химии и естествознания, 2019

© С.А.Лескова, составление

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Краткое содержание теоретического материала.....	5
Методические рекомендации к лабораторным и практическим занятиям.....	45
Методические рекомендации к самостоятельной работе.....	50

ВВЕДЕНИЕ

Цели освоения дисциплины: формирование целостного естественнонаучного мировоззрения; углубление, развитие и систематизация основ химических знаний, необходимых для освоения ряда изучаемых дисциплин и при решении практических вопросов в будущей профессиональной деятельности.

Задачи дисциплины:

- углубление и систематизация химических знаний, необходимых студентам для изучения других дисциплин, а также ряда разделов физики, профессиональных дисциплин и дисциплин специализаций;
- овладение фундаментальными понятиями, законами и теориями химии, необходимых при решении физико-химических проблем в области научных исследований и практической деятельности;
- формирование навыков проведения химического эксперимента, умение выделять конкретное химическое содержание в прикладных задачах учебной и профессиональной деятельности.
- раскрытие роли и места химии в развитии научно-технического прогресса; определение роли отечественных и зарубежных ученых в развитии химических наук.

В процессе освоения данной дисциплины выпускник, освоивший программу специалитета, должен обладать следующими компетенциями:

- способностью использовать в профессиональной деятельности базовые естественнонаучные знания, включая знания о предмете и объектах изучения, методах исследования, современных концепциях, достижениях и ограничениях естественных наук (ОПК-1);
- способностью получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах и других малых коллективах исполнителей (ОПК-9).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен демонстрировать следующие результаты образования:

1. Знать: основные положения теории строения атома, теории химической связи, фундаментальные положения химической термодинамики, кинетики и катализа; положения теории электролитической диссоциации электролитов и гидролиза солей; способы выражения концентраций растворов; основные положения теории окислительно-восстановительных реакций; основные положения электрохимических процессов; свойства и методы получения дисперсных систем; строение и свойства координационных соединений (ОПК-1, ОПК-9).

2. Уметь: проводить стехиометрические расчеты, расчеты концентрации растворов различных соединений, определять термодинамические характеристики химических реакций и равновесные концентрации веществ (ОПК-1, ОПК-9).

3. Владеть: методами предсказания протекания возможных химических реакций и управления их кинетикой (ОК-1, ОПК-9).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Лекция 1. Атомно-молекулярное учение. Основные химические понятия и законы. Классификация и номенклатура неорганических соединений

План:

1. Предмет химии.
2. Атомно-молекулярное учение.
3. Основные химические понятия.
4. Стехиометрические законы.
5. Классы неорганических соединений.

Цель: сформировать понятие о химии как науке, ее месте среди естественных наук, химической форме движения, объектах изучения химии, основных химических понятиях и законах.

Задачи:

Показать взаимосвязь естественных наук, особенность химической науки и химической формы движения материи.

Рассмотреть этапы развития атомистических представлений. Сформулировать положения атомно-молекулярного учения.

Изучить основные химические понятия: химический элемент, химическое вещество, атом, молекула, моль, молярная масса, молярный объем и др.

Сформулировать законы стехиометрии: закон сохранения массы, закон Авогадро, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон эквивалентов.

Ключевые вопросы:

Материя – это философская категория для обозначения объективной реальности, которая дана человеку в его ощущениях, которая копируется, фотографируется, отображается этими ощущениями, существуя независимо от них. Виды материи: вещество и поле. Материя существует в движении. Формы движения материи: механическая, физическая, химическая, биологическая и социальная. Каждый вид движения материи изучает соответствующая наука. Химическую форму движения материи изучает химия.

Химия – наука о веществах, их свойствах, строении и методах получения. Предметом изучения химии являются химические элементы и их соединения. Химический элемент – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Химическое вещество – это совокупность ионов, атомов или молекул, имеющих определенный качественный и количественный состав и границу раздела с другим веществом. Химические вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Любое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из частиц, т.е. имеет прерывное или дискретное строение. Принцип дискретности лежит в основе атомно-молекулярного учения (АМУ), выдающаяся роль в развитии которого принадлежит М.В. Ломоносову (1741 г.).

Основные положения атомно-молекулярного учения:

1. Все вещества состоят из молекул, атомов или ионов. Молекула является мельчайшей частицей вещества, сохраняющей его химические свойства.

2. Молекулы находятся в постоянном движении. С повышением температуры скорость движения молекул увеличивается.

3. Молекулы различных веществ различаются размерами, массой, строением и химическими свойствами.

4. Молекулы могут состоять как из атомов одного элемента (простые вещества), так и из атомов разных элементов (сложные вещества).

5. Атомами называют мельчайшие частицы химического элемента, сохраняющие его химические свойства. Атомы нельзя разложить химическим путем.

Атомные и молекулярные массы выражают в относительных единицах. В 1961 г принята единая шкала относительных атомных масс, которые измеряют в атомных единицах массы (а.е.м.). За одну атомную единицу массы принимают $1/12$ часть массы атома изотопа ^{12}C (1 а.е.м. =

$1,6605 \cdot 10^{-27}$ кг). Относительная атомная масса (A_r) – это масса атома, выраженная в атомных единицах массы. Относительная молекулярная масса (M_r) – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы.

Наряду с единицами массы и объема в химии используется единица количества вещества – моль. Моль (n , ν) – это количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов или других структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C . Количество частиц в одном моле любого вещества одинаково и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ (постоянная Авогадро). Масса одного моля вещества называется его молярной массой. Она равна отношению массы вещества к его количеству: $M = m/\nu$ (г/моль).

Для веществ в газообразном состоянии удобнее пользоваться молярным объемом – это объем, который занимает 1 моль газообразного вещества при нормальных условиях (н.у.): $V_m = V/\nu$ (л/моль). Нормальными считаются условия, если $p = 101,325$ кПа, $t = 0^\circ\text{C}$. Так как в 1 моль вещества содержится постоянное число частиц, то любое газообразное вещество при н.у. будет занимать один и тот же объем: $V_m = 22,4$ л/моль.

Химические элементы, входящие в состав соединений, находятся в определенных и постоянных отношениях. Взаимодействие элементов в определенных количественных соотношениях происходит в соответствии с законом эквивалентов. Закон эквивалентов имеет несколько формулировок:

Если массы двух элементов реагируют без остатка с одной и той же массой третьего вещества, то они реагируют без остатка и между собой.

Количества эквивалентов всех веществ в реакции одинаковы.

Вещества реагируют между собой в эквивалентных соотношениях.

Эквивалентом элемента называется такое его количество, которое в химической реакции может замещать или присоединять 1 моль атомов водорода или $1/2$ моль атомов кислорода. Количество эквивалентов – $nЭ$ – есть количество вещества и выражается в молях. В любой химической реакции, согласно закону эквивалентов, количества эквивалентов веществ равны.

Масса одного эквивалента вещества (г/моль) называется его молярной массой эквивалента $MЭ$. Она равна отношению массы вещества к количеству эквивалентов $MЭ = m/nЭ$. Молярная масса эквивалента вещества может быть найдена по фактору эквивалентности – $fЭКВ$, который показывает, какая часть реальной молекулы вещества соответствует одному эквиваленту.

Кроме величины молярной массы эквивалента удобно использовать величину молярного объема эквивалента, $VЭ$ – это объем, который занимает при данных условиях 1 эквивалент газообразного вещества. Молярный объем эквивалента равен произведению молярного объема на фактор эквивалентности $VЭ = V_m \cdot fЭКВ$.

Количество неорганических соединений огромно. Современная система классификации делит их на две большие группы – простые и сложные.

Простыми называются вещества, состоящие из атомов только одного элемента: сера, кислород, углерод, магний, железо и др. Простые вещества классифицируются на металлы и неметаллы. К типичным металлам относятся щелочные и щелочноземельные элементы, большинство элементов побочных подгрупп.

К неметаллам относятся водород, бор, углерод, кремний, азот, фосфор, мышьяк, кислород, сера, селен, теллур, галогены и инертные газы.

Сложные вещества состоят из атомов разных химических элементов. Их можно разделить по составу на четыре класса: оксиды, гидроксиды, кислоты и соли.

Лекция 2. Строение атома

План:

1. Предпосылки развития теории строения атома.
2. Модели атома Томсона, Резерфорда, Бора – их достоинства и недостатки.
3. Теория Планка. Корпускулярно-волновой дуализм излучения.
4. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц. Волны де Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга, волновое уравнение Шредингера.

5. Квантовая модель атома. Квантовые числа.

6. Правила заполнения атомных орбиталей.

Цель: изучить развитие учения об атоме и современное состояние теории строения атома на основе квантово-механических представлений.

Задачи:

Рассмотреть исторические предпосылки возникновения представлений о сложной структуре атома: открытие электрона, открытие и исследование явления радиоактивности.

Рассмотреть первые модели атома (Томсона, Резерфорда), их достоинства и недостатки.

Дать понятие о квантовой теории Планка и проявлении корпускулярно-волновой двойственности излучения. Рассмотреть явления, в которых проявляются волновые и корпускулярные свойства света.

Сформулировать постулаты Бора, изучить модель атома водорода по Бору, достоинства и недостатки этой модели, причины недостатков.

Рассмотреть проявление двойственной природы электрона, уравнение де Бройля, сформулировать принцип неопределенности Гейзенберга, дать понятие о волновом уравнении Шредингера, волновой функции.

Сформировать современные представления о строении атома, дать понятие атомной орбитали, квантовых числах, определяющих состояние электрона на атомной орбитали (главное, орбитальное, магнитное, спиновое).

Изучить правила заполнения атомных орбиталей: принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда, правила Клечковского. Рассмотреть электронные и графические формулы атомов.

Ключевые вопросы:

Долгое время в науке господствовало мнение, что атомы неизменны и неделимы. Однако в конце XIX века были сделаны открытия, которые свидетельствовали о сложном строении атома и о возможности их взаимопревращений. К ним относятся открытие явления радиоактивности в 1896 г. французским физиком А. Беккерелем и открытие электрона английским физиком Дж. Томсоном в 1897 г. Эти открытия послужили основанием для глубокого теоретического и экспериментального изучения строения атома.

Первая модель атома была предложена Томсоном в 1903 г., согласно которой атом представляет собой сферу положительного заряда, внутри которой равномерно распределены электроны («пудинг с изюмом»). Позднее, в 1909 г. американский ученый Р.Э. Милликен определил заряд электрона и вычислил его массу. Заряд электрона $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл – это наименьший в природе отрицательный заряд. Масса электрона $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-28}$ г, что в 1837 раз меньше массы атома водорода.

Для проверки модели Томсона в 1910 г. в лаборатории известного английского физика Э. Резерфорда были проведены опыты по рассеянию α -частиц. На основании полученных данных он в 1911 г. предложил планетарную модель атома, согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Положительный заряд ядра нейтрализуется суммарным отрицательным зарядом электронов, так что в целом атом электронейтрален. Возникающая в результате вращения электронов центробежная сила уравновешивается силой электростатического притяжения электронов к ядру. Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома: диаметр атома – величина порядка 10^{-8} см, а диаметр ядра – порядка 10^{-12} – 10^{-13} см. Вся масса атома практически сосредоточена в ядре, поэтому его плотность очень велика – порядка 10^{14} г/см³. Развита Резерфордом модель атома стала крупным шагом в познании строения атома. Однако в некоторых случаях она противоречила экспериментальным фактам. Модель не могла объяснить устойчивость атомов и линейчатый характер их спектров.

Выдающийся датский физик Н. Бор преодолел недостатки, свойственные планетарной модели. Он использовал представления Резерфорда и созданную немецким физиком М. Планком (1900 г.) квантовую теорию для создания в 1913 г. теории атома водорода и первой квантовой модели атома. Теория Бора может быть представлена в виде трех постулатов:

1. Электрон в атоме вращается вокруг ядра только по определенным стационарным орбитам.
2. Находясь на стационарной орбите, электрон не излучает и не поглощает энергию.
3. Излучение и поглощение энергии происходит при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

Количество поглощенной или излученной энергии можно рассчитать по уравнению Планка: $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$, где E_2 и E_1 – энергии электрона на соответствующих орбитах, h – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж•с), ν – частота излучения. Бор рассчитал радиус орбиты электрона $r = 0,529n^2 \text{ \AA}$, где n – номер орбиты. Энергия электрона также зависит от номера орбиты и равна $E = -13,6/n^2$ эВ. Модель Бора объяснила устойчивость атома и линейчатый характер его спектра. Теоретический спектр, рассчитанный для атома водорода, полностью совпал с экспериментальным. Но теория оказалась применима только для атома одного элемента – водорода. Попытки приложить ее к спектру даже такого простого атома, как атом гелия, привели к полной неудаче. Поэтому теория Бора должна была уступить место новым воззрениям, учитывающим волновые свойства элементарных частиц.

В 1924 г. французский ученый Л. де Бройль обосновал двойственную природу элементарных частиц, в частности электрона. Распространив идею Эйнштейна о двойственной природе света на вещество, де Бройль постулировал, что поток электронов наряду с корпускулярным характером обладает и волновыми свойствами. При этом справедливо соотношение $\lambda = h/mV$, где λ – длина волны, h – постоянная Планка, m и V – масса и скорость частицы. Предположение де Бройля в дальнейшем подтвердилось экспериментально. В 1927 г. американские ученые Джермер и Девиссон обнаружили дифракционную картину для электронов, при этом длина волны, найденная экспериментально, полностью совпала с длиной волны, вычисленной по уравнению де Бройля.

Исходя из учения о корпускулярно-волновой природе элементарных частиц, в 1927 г. была разработана теория движения микрочастиц – волновая механика, которая привела к созданию квантово-механической модели атома. Представления квантовой механики базируются на принципе неопределенности В. Гейзенберга (1927 г.) и волновом уравнении Э. Шредингера (1927 г.). Волновое уравнение Шредингера играет в квантовой механике ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Состояние электрона в атоме описывается волновой функцией Ψ . Квадрат волновой функции Ψ^2 имеет определенный физический смысл – характеризует вероятность нахождения частицы в данном пространстве вокруг ядра. Квантовая механика показывает, что электрон может находиться в любой точке атома, но вероятность его нахождения в различных областях пространства не одинакова. Он чаще бывает в одних местах и реже в других. Поэтому вместо термина «орбита» используют понятие «атомной орбитали» (АО), под которой понимают совокупность положений электрона в атоме, где вероятно его нахождение. Для графического изображения электронного облака чаще используют полярные диаграммы, представляющие квадрат волновой функции.

Решение уравнения Шредингера приводит к появлению квантовых чисел, которые характеризуют состояние электрона в атоме и важны для понимания свойств веществ и природы химической связи.

1. Главное квантовое число.

Главное квантовое число n определяет наиболее вероятное удаление электрона от ядра. Электроны с одинаковым значением n образуют энергетический уровень. Главное квантовое число принимает целочисленные значения, каждому из которых соответствует буквенное обозначение:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

K, L, M, N, O, P, Q

Главное квантовое число определяет размер атомной орбитали и энергию электрона на энергетическом уровне.

2. Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число.

Орбитальное квантовое число l определяет величину орбитального момента импульса электрона. Электроны с одинаковым значением l образуют энергетический подуровень.

Орбитальное квантовое число принимает значения от 0 до $(n-1)$, каждому значению соответствует буквенное обозначение:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

s, p, d, f, g, h

Орбитальное квантовое число характеризует форму электронного облака и энергию электрона на энергетическом подуровне.

3. Магнитное квантовое число.

Магнитное квантовое число ml характеризует поведение электронов во внешнем магнитном поле. Оно принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Магнитное квантовое число определяет ориентацию атомных орбиталей в пространстве и количество атомных орбиталей в пределах энергетического подуровня.

4. Спиновое квантовое число.

Спиновое квантовое число m_s (S) характеризует собственный момент импульса электрона. Упрощенно можно сказать, что электрон вращается вокруг своей оси по часовой стрелке или против часовой стрелки. Поэтому спиновое квантовое число принимает только два значения, соответствующих направлениям движения: $-1/2$ и $+1/2$.

Таким образом, четыре квантовых числа полностью определяют состояние электрона в атоме.

Если атом не подвергается никаким внешним воздействиям, то его электроны находятся в таких состояниях, в которых их энергия минимальна. Состояние с минимальной энергией называется основным состоянием атома. При поглощении атомом энергии один или несколько его электронов могут перейти на более высокий энергетический уровень. В этом случае атом становится возбужденным. В возбужденном состоянии атом находится очень короткое время, после чего электрон переходит на более низкий уровень энергии и атом снова переходит в нормальное состояние.

Правила заполнения атомных орбиталей.

Заполнение атомных орбиталей в невозбужденном состоянии подчиняется следующим правилам.

1. Принцип наименьшей энергии.

Из всех возможных состояний электрон переходит в то, которому соответствует наименьшая энергия. Этому состоянию соответствуют следующие значения квантовых чисел: $n = 1, l = 0, m = 0, S = 1/2$. Но все электроны атома не могут находиться в этом состоянии одновременно. Распределение электронов по возможным энергетическим состояниям определяется принципом Паули.

2. Принцип Паули.

В атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы. Это значит, что если у двух электронов одинаковы n, l и m ($n = 1, l = 0, m = 0$), то спины у них должны быть противоположны – $S = -1/2$ и $S = +1/2$. Отсюда следует, что на одной атомной орбитали не может находиться более двух электронов с противоположными спинами. Исходя из принципа Паули, можно определить емкость энергетических уровней и подуровней. Так, на s-подуровне может разместиться 2 электрона; на p-подуровне – 6 электронов; на d-подуровне – 10 электронов и на f-подуровне – 14 электронов. Максимальное число электронов на энергетическом подуровне равно $2(2l + 1)$, а максимальное число электронов на энергетическом уровне равно $2n^2$.

3. Правило Хунда.

Наиболее устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором их суммарный спин максимальный. При заполнении p-, d-, f-подуровней электроны размещаются на атомных орбиталях сначала по одному, и только при отсутствии свободных орбиталей – по второму.

4. Правило Клечковского.

Заполнение атомных орбиталей происходит в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n+l)$. При равенстве суммы $(n+l)$ заполнение атомных орбиталей

происходит в направлении увеличения значения главного квантового числа. Без учета «провала» электронов последовательность заполнения атомных орбиталей по мере возрастания их энергии, следующая:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s < 6d < 5f < 7p$$

Пользуясь этой последовательностью, можно составить электронную формулу любого атома.

Лекция 3. Периодический закон

План:

1. Открытие периодического закона. Формулировка периодического закона.
2. Строение периодической системы.
3. Связь свойств элемента с электронным строением его атома.
4. Связь свойств элемента с его положением в периодической системе.
5. Значение периодического закона.

Цель: изучить закономерности периодического изменения свойств химических элементов и расположения химических элементов в периодической системе.

Задачи:

Рассмотреть предпосылки открытия периодического закона, формулировку периодического закона, данную Д.И. Менделеевым.

Рассмотреть экспериментальное подтверждение теоретических предсказаний Д.И. Менделеева. Дать современную формулировку периодического закона.

Рассмотреть строение периодической системы.

Показать связь положения элемента в периодической системе с электронным строением его атома. Установить особенности электронных конфигураций атомов элементов главных и побочных подгрупп.

Дать понятие об электронных семействах элементов.

Показать связь свойств элемента с его положением в периодической системе. Показать изменение величин радиусов, энергий ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности атомов с ростом зарядов их ядер.

Ключевые вопросы:

Периодический закон химических элементов был открыт русским ученым Д.И. Менделеевым 1 марта 1869 г. Д.И. Менделеев расположил известные тогда химические элементы в таблице, получившей название Периодической системы, в порядке возрастания их атомных масс. Периодический закон, сформулированный Менделеевым, звучал следующим образом: *свойства химических элементов, а также свойства простых и сложных тел, образованных ими, находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.* Однако в 1913 году английский ученый Мозли сделал важное открытие, которое привело к совершенствованию периодического закона. Мозли обнаружил, что длины волн главных линий рентгеновского спектра закономерно изменяются от одного элемента к другому. Расставив все элементы в ряд соответственно длинам волн линий спектра, Мозли присвоил каждому элементу порядковый номер. При этом положение элементов в периодической системе не изменилось, а порядковый номер совпал с зарядом ядра атома элемента. Это открытие привело к появлению современной формулировки периодического закона.

Свойства химических элементов, а также свойства их соединений, находятся в периодической зависимости от зарядов их атомных ядер.

Периодическая система состоит из 7 периодов и 8 групп. Периоды – это горизонтальные ряды, каждый из которых (кроме первого) начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом. Первый, второй и третий периоды называются малыми. В первом периоде расположено 2 элемента, а во втором и третьем – по 8 элементов. Остальные периоды большие. В четвертом и пятом периоде располагается по 18 элементов, в шестом – 32 элемента, седьмой период не закончен. Группы – это вертикальные столбцы, в которых располагаются элементы со сходными химическими свойствами. Каждая группа делится на две подгруппы – главную и

побочную. В главной подгруппе находятся элементы как малых, так и больших периодов, а в побочной – только элементы больших периодов.

Положение химических элементов в периодической системе связано со строением их атомов и порядком заполнения атомных орбиталей. Начало периода совпадает с началом заполнения нового электронного уровня. Каждый период заканчивается благородным газом, у которого (кроме гелия) наружный слой состоит из 8 электронов и имеет электронную конфигурацию ns^2np^6 . Элементы главных и побочных подгрупп отличаются по заполнению электронных подуровней.

У элементов главных подгрупп I и II групп последними заполняются атомные s-орбитали внешнего электронного уровня, т.е. ns-орбитали. Эти элементы называются s-элементами или элементами s-электронного семейства.

У элементов главных подгрупп с III по VIII группу последними заполняются атомные p-орбитали внешнего электронного уровня, т.е. np-орбитали. Эти элементы называются p-элементами или элементами p-электронного семейства.

У элементов побочных подгрупп всех групп последними заполняются атомные d-орбитали предвнешнего электронного уровня, т.е. $(n-1)d$ -орбитали. Эти элементы называются d-элементами или элементами d-электронного семейства.

У элементов второй побочной подгруппы III группы (лантаноиды и актиноиды) последними заполняются атомные f-орбитали еще более глубокого $(n-2)$ энергетического уровня, т.е. $(n-2)f$ -орбитали. Эти элементы называются f-элементами или элементами f-электронного семейства.

Положение химических элементов в периодической системе определяет их свойства. В зависимости от заряда ядра периодически изменяются такие характеристики элементов, как атомный радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

Атомный радиус – это расстояние от центра атома до наружного электронного слоя. Измеряется в нанометрах, нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). В периодах с ростом заряда ядра сила притяжения электронов к ядру возрастает, а количество электронных слоев остается неизменным. Поэтому в периодах слева направо атомные радиусы уменьшаются. В группах сверху вниз с ростом заряда ядра возрастает количество электронных слоев и атомные радиусы увеличиваются.

Энергия ионизации – это количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы оторвать электрон от нейтрального атома и превратить атом в положительно заряженный ион. Измеряется в кДж/моль. В периодах слева направо энергия ионизации увеличивается, а в группах сверху вниз – уменьшается.

Сродство к электрону – это количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому с превращением атома в отрицательно заряженный ион. Измеряется в кДж/моль. В периодах слева направо сродство к электрону увеличивается, а в группах сверху вниз – уменьшается.

Электроотрицательность – это способность атома притягивать к себе электроны. Мерой электроотрицательности служит полусумма энергии ионизации и сродства к электрону. Чем больше величина электроотрицательности, тем легче атом элемента притягивает к себе электроны. В периодах величина электроотрицательности увеличивается слева направо, а в группах уменьшается сверху вниз.

Лекция 4-5. Химическая связь

План:

1. Понятие химической связи. Типы химической связи. Основные характеристики связи.
2. Ковалентная связь. Механизмы образования и свойства ковалентной связи.
3. Ионная связь, ее свойства.
4. Свойства веществ, образованных ковалентным и ионным типами химической связи.
5. Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь, ее влияние на свойства веществ.

Цель: изучить типы, способы образования и свойства химической связи, влияние типа химической связи на свойства веществ.

Задачи:

Дать определение химической связи, рассмотреть основные типы химической связи, дать понятие основных параметров связи: длина связи, энергия связи.

Дать определение ковалентной связи. Изучить принципы, лежащие в основе метода валентных связей. Рассмотреть механизмы образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный.

Изучить свойства ковалентной связи: направленность, насыщенность, кратность, полярность, поляризуемость. Дать понятие валентного угла. Рассмотреть типы гибридизации атомных орбиталей (sp , sp^2 , sp^3).

Охарактеризовать свойства веществ с ковалентным типом химической связи. Дать понятие об атомных и молекулярных кристаллических решетках.

Дать определение ионной связи, изучить ее свойства. Дать понятие об ионных кристаллических решетках.

Дать определение водородной связи. Рассмотреть влияние водородной связи на свойства веществ. Показать роль водородной связи в биологических процессах.

Рассмотреть межмолекулярные взаимодействия: ориентационное, индукционное, дисперсионное. Показать их влияние на свойства веществ.

Ключевые вопросы:

Химическая связь – это результат взаимодействия атомов, которое приводит к образованию устойчивой многоатомной системы: молекулы, иона или кристалла.

Химическая связь характеризуется длиной связи и энергией связи.

Длина связи – это расстояние между центрами взаимодействующих атомов. Измеряется в нм. Длина связи зависит от природы атомов, их количества, порядка связи между атомами. В ряду однотипных соединений длина связи изменяется закономерно, что обусловлено закономерным изменением радиусов атомов в периодической системе:

Энергия связи – это количество энергии, которую необходимо затратить, чтобы разорвать связь. Измеряется в кДж/моль. Энергия связи – это мера ее прочности. Величина энергии химической связи колеблется от 100 до 1000 кДж/моль. Энергия связи зависит от природы атомов, их количества, порядка связи между атомами.

Основные виды химической связи: ковалентная, ионная, металлическая и водородная.

Ковалентная связь – это связь, образованная за счет общих электронных пар. При образовании химической связи происходит перекрывание орбиталей атомов, образующих связь. Одинарную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие двум атомам. В результате перекрывания АО между ядрами образуется область с повышенной электронной плотностью, что приводит к притяжению ядер и, соответственно, к понижению энергии системы, т.е. к образованию химической связи. Таким образом, химическая связь является двухцентровой и двухэлектронной. Чем сильнее перекрываются АО, тем прочнее связь. Поэтому связь образуется той орбиталью атома, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома, и в том направлении, в котором перекрывание атомных орбиталей максимально.

Рассматривают два механизма образования ковалентной связи – обменный и донорно-акцепторный. Обменный механизм рассматривает образование общей электронной пары из неспаренных электронов двух атомов. По донорно-акцепторному механизму общая электронная пара образуется за счет неподеленной электронной пары (НЭП) одного атома – донора, и вакантной атомной орбитали другого атома – акцептора.

Ковалентная связь характеризуется свойствами: полярность, кратность, поляризуемость, насыщенность, направленность.

1. Полярность связи – это асимметрия в распределении электронной плотности. Ковалентная связь может быть полярной и неполярной. Связь между атомами одного и того же элемента всегда неполярна, так как электронное облако общей электронной пары распределено симметрично относительно двух ядер (Cl_2 , H_2 , N_2 и др.). Смещение электронной плотности общей электронной пары происходит вследствие разной электроотрицательности элементов. Атом элемента с большей электроотрицательностью сильнее притягивает к себе общую электронную пару, в результате чего электронная плотность распределяется несимметрично.

2. Кратность связи (порядок связи) – это число общих электронных пар, образующих данную связь. Химическая связь, образованная одной электронной парой, называется простой, одинарной или σ -связью (сигма). σ -Связи образуются при перекрывании атомных орбиталей: s-s, pz-pz, s-pz, s-d_z², pz-d_z², d_z²-d_z².

Химическая связь, осуществляемая более чем одной электронной парой, называется кратной. Кратная связь может быть двойной, тройной, иметь более высокую или даже дробную кратность. Кратная связь состоит из σ -связи, π -связей и иногда δ -связей (дельта). π -Связь образуется по обе стороны линии σ -связи при боковом перекрывании p- или d-орбиталей: p_x-p_x, p_y-p_y, p_x-d_{xz}, p_y-d_{yz}, d_{xz}-d_{xz}, d_{yz}-d_{yz}. Максимальное число π -связей равно двум. Они располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Кроме π -связей в кратную связь могут входить δ -связи, которые образуются при перекрывании орбиталей: d_x²-y²-d_x²-y², d_{xy}-d_{xy}. Максимальное число δ -связей между двумя атомами равно двум.

3. Поляризуемость – это свойство ковалентной связи становиться полярной под действием внешнего электрического поля. Поляризующим действием обладают ионы или полярные молекулы. Поляризуемость π -связи выше, чем σ -связи. Поляризуемость зависит главным образом от энергии внешних электронов (чем выше энергия, тем выше поляризуемость), а также от числа электронов в атоме. Чем больше электронов в атоме, тем поляризуемость выше. Поэтому атомы d-элементов и атомы p-элементов с заполненным d-подуровнем обладают высокой поляризуемостью.

4. Насыщаемость. Это свойство характеризует способность атома элемента образовывать определенное количество связей. Вследствие насыщаемости связи молекулы имеют определенный состав и существуют в виде дискретных частиц. Способность атома образовывать связи с определенным числом атомов другого элемента характеризуется валентностью. С позиций МВС значение валентности соответствует числу ковалентных связей, которые образует атом. При образовании связи по обменному механизму валентность определяется числом неспаренных электронов. Однако число неспаренных электронов может увеличиваться в результате перехода атома в возбужденное состояние. Кроме обменного механизма образование ковалентных связей возможно и по донорно-акцепторному механизму. Поэтому максимальная валентность, проявляемая атомом элемента, складывается не только из числа неспаренных электронов, но и из числа вакантных атомных орбиталей и числа неподеленных электронных пар. Так, максимальная валентность атома азота равна четырем и обусловлена наличием трех неспаренных электронов и одной неподеленной электронной пары. В общем, максимальная валентность для элемента данного периода равна n^2 , где n – номер периода.

5. Направленность. Так как атомные орбитали, образующие химическую связь, определенным образом направлены в пространстве, то химическая связь также обладает направленностью. Угол между направлениями связей называется валентным углом. Благодаря направленности связи и разнообразным значениям валентных углов, молекулы веществ характеризуются определенным пространственным строением и имеют различную геометрическую форму: линейную, треугольную, ромбическую, пирамидальную и т.д. Различное пространственное строение частиц и характерные значения валентных углов можно объяснить с позиций теории гибридизации атомных орбиталей. Теория гибридизации была предложена в 1931 г. американским ученым Л. Полингом.

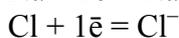
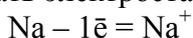
Гибридизация – процесс выравнивания атомных орбиталей по форме и по энергии. В результате образуются гибридные атомные орбитали одинаковой формы и энергии, при этом их симметрия по сравнению с исходными орбиталями уменьшается. Процесс гибридизации требует затрат энергии, но они компенсируются выигрышем в энергии за счет образования более прочных связей при участии гибридных орбиталей. Гибридные орбитали располагаются в пространстве таким образом, чтобы отталкивание между ними было минимальным. В гибридизации принимают участие атомные орбитали, близкие по энергии, как правило, одного уровня (могут участвовать d-орбитали предвнешнего уровня). Число образующихся гибридных орбиталей равно числу исходных атомных орбиталей. Существует множество типов гибридизации, остановимся на рассмотрении трех из них – sp, sp², sp³.

При sp -гибридизации в гибридной орбитали участвуют одна s - (в форме шара) и одна p -орбиталь (в форме правильной объемной восьмерки). В результате образуются две гибридных sp -орбитали в форме неправильной восьмерки, расположенные друг к другу под углом 180° . Такой тип гибридной орбитали характерен для линейных молекул $BeCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$ и др.

При sp^2 -гибридизации в гибридной орбитали участвуют одна s - (в форме шара) и две p -орбитали (в форме правильной объемной восьмерки). В результате образуются три гибридных sp^2 -орбитали в форме неправильной восьмерки, расположенных под углом 120° . Такая тригональная гибридная орбитали характерна для молекул BCl_3 , BF_3 .

При sp^3 -гибридизации в гибридной орбитали участвуют одна s - (в форме шара) и три p -орбитали (в форме правильной объемной восьмерки). В результате образуются четыре гибридных sp^3 -орбитали в форме неправильной восьмерки, расположенных под углом $109^\circ 28'$. Такая тетраэдрическая гибридная орбитали характерна для молекул CCl_4 , CH_4 , NH_3 .

Ионная связь возникает между атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности, между типичными металлами и типичными неметаллами. Вследствие большой электроотрицательности атомов, электронная плотность в значительной степени смещается к более электроотрицательному атому, так что силы, действующие на частицы, можно приближенно считать электростатическими.



Конечным результатом взаимодействия является образование ионного кристалла, в котором катионы и анионы располагаются упорядоченно в узлах кристаллической решетки.

Соединений с ионным типом химической связи существует ограниченное количество. Это объясняется тем, что одноатомные катионы могут иметь заряд только $+1$ или $+2$ (так как энергии ионизации при отрыве третьего электрона очень велики). Одноатомные анионы могут иметь заряд только -1 (так как к отрицательному иону присоединить второй электрон невозможно, то одноатомные анионы с зарядом -2 и -3 не существуют). Поэтому ионные соединения образуют только щелочные и щелочноземельные металлы и галогены. Остальные соединения, образуемые металлами и неметаллами и рассматриваемые как ионные, характеризуются примесью ковалентного взаимодействия.

В отличие от ковалентной связи, ионная связь обладает ненаправленностью и ненасыщенностью. Ненаправленность ионной связи объясняется тем, что электрическое поле, создаваемое ионом, распространяется равномерно по всем направлениям. Причина ненасыщенности ионной связи в том, что электрическое поле данного иона действует на все ионы противоположного знака. Вследствие ненасыщенности и ненаправленности ионные соединения образуют не молекулы, а ионные кристаллы. Количество ионов противоположного знака, которые окружают данный ион в кристаллической решетке, называется координационным числом.

Металлическая связь – это химическая связь в металлах. В металлах небольшое количество электронов связывает большое число атомов и ионов, находящихся в узлах кристаллической решетки. Возможность свободного перемещения части электронов по всему объему металлического кристалла объясняет основные свойства металлов – металлический блеск, теплопроводность и электропроводность. Металлы являются электронодефицитными структурами с делокализованными связями, которые можно рассматривать с позиций метода молекулярных орбиталей. ММО в применении к кристаллу представляет собой зонную теорию кристаллов.

В кристалле из N атомов каждое атомное состояние расщепляется на N молекулярных состояний, образующих энергетическую зону. В пределах зоны различия в энергии состояний чрезвычайно малы, поэтому зону можно считать непрерывной. Переход электронов между состояниями одной зоны происходит легко. Зона, занятая валентными электронами, называется валентной зоной. Вакантная зона, расположенная по энергии выше валентной зоны, называется зоной проводимости. Между валентной зоной и зоной проводимости может располагаться запрещенная зона, в которой нет разрешенных уровней. Если ширина запрещенной зоны ΔE превышает 3 эВ, кристалл является диэлектриком; если $\Delta E = 0,1 - 3$ эВ, кристалл является

полупроводником. При отсутствии запрещенной зоны, т.е. при перекрывании валентной зоны и зоны проводимости, кристалл является проводником и обладает металлическими свойствами.

Водородная связь возникает между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и сильно электроотрицательным элементом (F, O, N) другой молекулы. Таким образом, водородная связь является межмолекулярной. Атом водорода, связанный с электроотрицательным атомом, в значительной степени поляризован и поэтому может взаимодействовать с другим сильно электроотрицательным атомом, имеющим неподеленную электронную пару. Силы, действующие при образовании водородной связи, носят электростатический характер.



Энергия водородной связи невелика и составляет 8 – 40 кДж/моль. Это значительно меньше, чем энергия ковалентной связи. Но, так как количество водородных связей велико, они оказывают существенное влияние на свойства веществ. Вещества с водородными связями имеют высокие температуры кипения и плавления, хорошо растворимы в воде. Образование водородных связей характерно для воды, фтороводорода, жидкого аммиака. Водородные связи обеспечивают образование вторичной структуры белков, нуклеиновых кислот, повышают прочность полимерных материалов, химических волокон.

Межмолекулярные взаимодействия осуществляются благодаря действию между молекулами сил Ван-дер-Ваальса. Эти силы названы так потому, что впервые межмолекулярное взаимодействие стал учитывать голландский физик Ван-дер-Ваальс (1873 г.) для объяснения свойств газов и жидкостей. Силы Ван-дер-Ваальса начинают проявляться на расстоянии около 1 нм. По сравнению с химическими силами, это взаимодействие очень слабое. Межмолекулярное взаимодействие нейтральных частиц вещества (атомов, молекул) имеет электростатическую природу и заключается в электростатическом притяжении между полярными или неполярными частицами. Различают ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие в зависимости от особенностей молекул.

Ориентационное взаимодействие (диполь – диполь) осуществляется между полярными молекулами. Полярные молекулы ориентируются по отношению друг к другу так, что их разноименные полюса притягиваются.

Индукционное взаимодействие (диполь – индуцированный диполь) осуществляется между полярными и неполярными молекулами. Полярная молекула, создавая электрическое поле, поляризует неполярную молекулу, т.е. индуцирует диполь. Индуцированный диполь притягивается к соответствующему полюсу полярной молекулы.

Дисперсионное взаимодействие возникает в результате притяжения мгновенных диполей. Эти силы универсальны и проявляются для любых частиц. Мгновенные диполи возникают вследствие движения электронов в атомах и молекулах и обуславливают взаимное влияние частиц друг на друга.

Лекция 6. Химическая термодинамика

План:

1. Основные понятия химической термодинамики.
2. Внутренняя энергия и энтальпия. Тепловые эффекты реакций. Закон Гесса и следствия.
3. Энтропия.
4. Энергия Гиббса как критерий самопроизвольного протекания процесса.

Цель: изучить основные понятия и законы химической термодинамики, ее применение для регулирования протекания химических процессов.

Задачи:

Дать определение химической термодинамики, рассмотреть ее задачи и основные понятия: система, процесс, равновесие.

Изучить процессы превращения энергии в химических реакциях, взаимосвязь работы и теплоты.

Дать понятие теплового эффекта реакции, рассмотреть классификацию реакций по тепловому эффекту. Энтальпия как тепловой эффект процесса, протекающего при постоянном давлении.

Изучить закон Гесса, следствие из него, их применение для термодинамических расчетов.

Дать понятие энтропии процесса. Рассмотреть роль энтропии в протекании самопроизвольного процесса.

Дать понятие энергии Гиббса, как критерия самопроизвольного протекания процесса. Показать взаимосвязи энтальпийного и энтропийного факторов в уравнении Гиббса и его использование для определения возможности протекания процессов и нахождения равновесной температуры.

Ключевые вопросы:

Химическая термодинамика изучает: переход энергии из одной формы в другую; энергетические эффекты, сопровождающие физические и химические процессы; возможность и направление самопроизвольного протекания процессов.

Объектом изучения термодинамики является термодинамическая система – это тело или группа тел, фактически или мысленно отграниченная от окружающей среды. Взаимодействие системы с внешней средой связано с передачей теплоты или совершением работы. В зависимости от характера такого взаимодействия различают системы:

- изолированные – не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией;
- закрытые – не обмениваются с окружающей средой веществом;
- открытые – обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией.

Система может быть гомогенной и гетерогенной. Гомогенная система состоит из одной фазы, гетерогенная система состоит из нескольких фаз. Фаза – это часть системы, отделенная поверхностью раздела, и имеющая одинаковые физические свойства во всех ее точках. Совокупность всех физических и химических свойств системы называется состоянием системы. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами. Параметры, которые поддаются непосредственному измерению (интенсивные свойства системы, не зависящие от массы – температура, давление, плотность, концентрация и др.) называются *основными параметрами состояния*. Параметры, которые не поддаются непосредственному измерению (экстенсивные свойства, зависящие от массы – внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы) рассматриваются как *функции основных параметров состояния*.

Термодинамические параметры системы характеризуют лишь данное ее состояние, никак не отражая предшествующих состояний. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое, изменение ее свойств не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным ее состоянием.

Всякое изменение параметров состояния системы называется процессом. Все процессы, встречающиеся в природе можно разделить на самопроизвольные и несамопроизвольные. Самопроизвольными называются процессы, которые не требуют затрат энергии извне (например, переход теплоты от горячего тела к холодному). Несамопроизвольные процессы требуют для своего протекания затрат энергии извне.

Если самопроизвольный процесс протекает в изолированной системе, то он доходит до состояния равновесия. Под равновесным понимают такое состояние системы, которое не изменяется во времени и не поддерживается какими-либо внешними факторами. Равновесному процессу свойственны максимальная работа и обратимость. Обратимым называется равновесный процесс, при котором система может возвратиться в первоначальное состояние без каких-либо энергетических изменений в окружающей среде или в самой системе под влиянием бесконечно малой силы.

Любая термодинамическая система состоит из атомов и молекул, находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой движения является энергия. Внутренняя энергия (U) характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему: кинетическую энергию движения молекул, энергию межмолекулярных взаимодействий, энергию химических связей,

энергию внутриядерных сил – т.е. все виды энергии, кроме кинетической энергии системы, как целого, и потенциальной энергии ее положения. Величина внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и параметров состояния системы. Обычно внутреннюю энергию относят к 1 моль вещества и выражают в кДж/моль. Определение полного запаса внутренней энергии системы невозможно, так как нельзя перевести систему в состояние, лишенное внутренней энергии. Поэтому в термодинамике рассматривают изменение внутренней энергии (ΔU), которое представляет собой разность величин внутренней энергии системы в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Величину ΔU считают положительной, если внутренняя энергия системы при протекании процесса возрастает, и отрицательной – если убывает.

Передача энергии от системы к окружающей среде и обратно осуществляется в виде теплоты Q и работы A . Теплота – форма передачи энергии от части системы к другой вследствие хаотического движения частиц. Положительной называется теплота, которую система получает из окружающей среды, а отрицательной – которую передает в окружающую среду. Работа – форма передачи энергии в результате упорядоченного движения частиц под действием определенной силы. Если работа переходит в теплоту, то направленное, организованное движение молекул становится неупорядоченным.

Теплота и работа связаны с процессом, а не с состоянием системы, поэтому теплота и работа не являются функциями состояния и зависят от пути процесса.

Взаимосвязь между количеством теплоты, полученной или выделенной в процессе, количеством произведенной работы и изменением внутренней энергии устанавливает первый закон термодинамики, который связан с законом сохранения энергии.

Первый закон термодинамики имеет несколько формулировок:

Энергия изолированной системы постоянна.

Если бы энергия изолированной системы могла увеличиваться без взаимодействия с окружающей средой, то можно было бы сконструировать вечный двигатель первого рода, т.е. машину, производящую работу без затрат энергии.

Вечный двигатель первого рода невозможен.

Постоянство энергии изолированной системы не исключает возможность перехода одного вида энергии в другой. При таких переходах энергия не теряется и не создается вновь.

Энергия не исчезает бесследно и не создается из ничего, переход ее из одной формы в другую происходит в строго эквивалентных количествах.

Если некоторая система за счет поглощения теплоты Q переходит из состояния 1 в состояние 2, то в общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и совершение работы против внешних сил A .

$$\Delta Q = \Delta U + A$$

Это уравнение является математическим выражением первого закона термодинамики. Для большинства систем единственная совершаемая работа – это работа расширения. Практическое значение имеет работа расширения газа, поэтому для изобарного процесса ($P = \text{const}$) $A = P\Delta V$, тогда

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1) \text{ или}$$

$$\Delta Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Величину $(U + PV)$ обозначают H и называют энтальпией. Тогда $\Delta Q = H_2 - H_1 = \Delta H$

Таким образом, теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на изменение энтальпии.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы. Изменение энтальпии не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Величину ΔH выражают в кДж/моль и принимают положительной, если при протекании процесса энтальпия системы возрастает. Энтальпия имеет важное значение в химии, так как большинство химических процессов протекают при постоянном давлении.

Количество теплоты, поглощаемой или выделяемой при протекании химической реакции, называется тепловым эффектом реакции. Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. Изучением тепловых эффектов химических процессов занимается термохимия. По тепловому эффекту химические реакции бывают экзотермические, протекающие с выделением теплоты, и эндотермические, протекающие с поглощением теплоты.

Для того, чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных реакций, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные: $P = 101 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$. Энтальпии, измеренные при таких условиях, называют стандартными и обозначают $\Delta H^{\circ}298$.

Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции, называются термохимическими. В термохимических уравнениях указывают фазовое состояние веществ. Тепловой эффект ΔH считают положительным для эндотермических процессов и отрицательным – для экзотермических процессов.

В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный русским химиком Г.И. Гессом (1840 г.): тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути процесса. Закон Гесса справедлив для процессов, протекающих при постоянном давлении или постоянном объеме. Из закона Гесса вытекают два следствия:

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H^{\circ}f(\text{прод.}) - \sum \Delta H^{\circ}f(\text{исх.})$$

Под теплотой образования, $\Delta H^{\circ}f$, понимают тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ. Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в таблицы. Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю. Значения энтальпий образования позволяет расчетным путем установить энергетические эффекты различных процессов: растворения, фазовых переходов, диссоциации; энергию кристаллической решетки; энергию химической связи и др.

2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H^{\circ}C(\text{исх.}) - \sum \Delta H^{\circ}C(\text{прод.})$$

Под теплотой сгорания, $\Delta H^{\circ}C$, понимают тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества до высших оксидов.

Большинство процессов представляют собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение в упорядоченности расположения частиц. Частицам присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Количественной мерой беспорядка является энтропия, S .

Переход системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное связан с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). К таким процессам относятся конденсация, кристаллизация, образование осадка. При переходе системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$). Это происходит в процессах диссоциации, испарения, растворения, плавления.

Изменение энтропии в химических реакциях и в фазовых переходах вычисляют по закону Гесса: $\Delta S_{x.p.} = \sum \Delta S^{\circ}o(\text{прод.}) - \sum \Delta S^{\circ}o(\text{исх.})$

Так же, как и энтальпии, энтропии принято относить к стандартным условиям, значения которых приведены в таблицах. Энтропия измеряется в Дж/(моль•К). Для простых веществ значение энтропии не равно нулю.

Возрастание энтропии в системе называется энтропийным фактором. Этот фактор проявляется тем выше, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор можно оценить произведением $T\Delta S$.

Понижение энергии системы называют энтальпийным фактором. Количественно выражается через тепловой эффект ΔH .

В химическом процессе одновременно действуют оба этих фактора: стремление частиц объединиться за счет образования прочных связей, что приводит к уменьшению энтальпии; и стремление частиц разъединиться, что приводит к увеличению энтропии.

Суммарный эффект двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, отражает изменение энергии Гиббса, G – изобарно-изотермический потенциал: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности протекания самопроизвольного процесса. Условием принципиальной осуществимости процесса является уменьшение энергии Гиббса: $\Delta G < 0$. Чем больше химическое сродство реагентов, тем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше убыль ΔG . Увеличение энергии Гиббса, $\Delta G > 0$, свидетельствует о невозможности осуществления процесса в данных условиях. Если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии равновесия.

Таким образом, уменьшение энергии Гиббса является критерием протекания процесса, мерой химического сродства. Это движущая сила процесса. Чем меньше нуля ΔG , тем дальше система от состояния равновесия и тем более она реакционноспособна. Энергия Гиббса характеризует работоспособность системы, т.е. определяет ту часть энергии, которая в изобарно-изотермическом процессе превращается в работу.

В соответствие с уравнением Гиббса самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы, когда $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$. При других сочетаниях характера изменений энтальпии и энтропии возможность процесса определяет либо энтальпийный, либо энтропийный фактор.

Изменение энергии Гиббса, так же, как и изменение энтальпии и энтропии, не зависит от пути процесса и определяется по закону Гесса: $\Delta G_{x.p.} = \sum \Delta G^{\circ}f(\text{прод.}) - \sum \Delta G^{\circ}f(\text{исх.})$

Стандартные энергии Гиббса образования веществ приведены в таблицах. Для простых веществ стандартные энергии Гиббса образования принимают равными нулю.

Лекция 7. Химическая кинетика

План:

1. Скорость химической реакции в гомогенных и гетерогенных системах.
2. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции. Закон действующих масс.
3. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации.
4. Влияние катализатора на скорость химической реакции. Типы и механизм катализа.
5. Химическое равновесие. Факторы, смещающие химическое равновесие. Принцип Ле Шателье.

Цель: изучить основные понятия и законы химической кинетики и ее использование для регулирования химических процессов.

Задачи:

Дать понятие химической кинетики и скорости химической реакции.

Рассмотреть влияние различных факторов (природа реагирующих веществ, поверхность раздела фаз, концентрация реагирующих веществ, температура, катализатор) на скорость химической реакции.

Сформулировать закон действующих масс и правило Вант-Гоффа.

Дать понятие об энергии активации, рассмотреть энергетический профиль химической реакции.

Изучить теорию химического катализа, дать понятие о гомогенном и гетерогенном катализе, механизме катализа.

Дать понятие об обратимых и необратимых реакциях, химическом равновесии, константе химического равновесия.

Рассмотреть факторы, оказывающие влияние на смещение химического равновесия, дать формулировку принципа Ле Шателье.

Ключевые вопросы:

Раздел химии, изучающий скорость химических реакций и факторы, влияющие на нее, называется химической кинетикой.

Химические реакции могут протекать в гомогенной или гетерогенной среде. Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы равномерно, в то время как гетерогенная реакция протекает на поверхности раздела фаз.

Скоростью гомогенной реакции называется изменение количества вещества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице объема:

$$U_{\text{ГОМ.}} = \Delta n / (V \cdot \Delta t)$$

Скоростью гетерогенной реакции называется изменение количества вещества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени на единице площади раздела фаз:

$$U_{\text{ГЕТ.}} = \Delta n / (S \cdot \Delta t)$$

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации веществ, давления, температуры, поверхности раздела фаз, катализатора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс (Гульдберг, Вааге, 1867 г.): *скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведённых в степень их стехиометрических коэффициентов.*

Для реакции $aA + bB = dD$, математическое выражение закона действующих масс записывается: $U = kC^aA C^bB$.

Коэффициент пропорциональности, k , называется константой скорости реакции. Константа скорости равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л (физический смысл). Константа скорости зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от концентрации.

В отличие от гомогенных систем, где реакция протекает во всем объеме, в гетерогенных системах реакция протекает на поверхности реагирующих фаз. При этом концентрация твёрдой фазы не влияет на скорость реакции и не входит в выражение скорости.

Для гетерогенных реакций важное значение имеет степень раздробленности твердой фазы. Вещества, находящиеся в твердом или жидком состоянии, реагируют медленно вследствие малого контакта между ними. Этот контакт может быть увеличен путем диспергирования (дробления, измельчения) веществ. Чем меньше размеры частиц твердой фазы, тем больше поверхность раздела фаз и тем выше скорость гетерогенной реакции.

Скорость реакции зависит от температуры. Эта зависимость определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа (1884 г.): повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции в 2-4 раза: $U_2 = U_1 \cdot \gamma^{\Delta t / 10}$, где

U_1 – скорость реакции при температуре t_1 ;

U_2 – скорость реакции при температуре t_2 ;

Δt – разность температур;

γ – температурный коэффициент

Температурный коэффициент показывает, во сколько раз увеличится скорость химической реакции при увеличении температуры на 10 °С

Влияние температуры на скорость химической реакции объясняет теория активных столкновений (теория активации). Основные положения этой теории:

- не каждое столкновение приводит к акту химического взаимодействия;
- к химическому взаимодействию приводят только те столкновения, в которых участвуют частицы, обладающие энергией, необходимой для данного взаимодействия (энергией активации);
- при соударении частицы должны быть определенным образом ориентированы относительно друг друга.

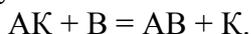
Энергия активации – это минимальная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы все частицы вступили в химическую реакцию.

При повышении температуры увеличивается число активных молекул, способных к взаимодействию, и скорость реакции возрастает.

Однако, увеличить скорость реакции можно не только увеличив число активных частиц, но и снизив энергетический барьер на пути реакции. Это достигается применением специальных веществ – катализаторов.

Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции, но остающееся химически неизменным в ее результате. Катализаторы, увеличивающие скорость реакции, называются положительными. Катализаторы, замедляющие реакции, называются отрицательными. Отрицательные катализаторы применяют для уменьшения скорости вредных реакций.

Снижение энергии активации процесса и увеличение скорости реакции под влиянием катализатора связано с изменением механизма реакции. Например, реакция $A + B = AB$, в присутствии катализатора идет по другому пути: $A + K = AK$,



Кроме того, катализатор влияет на пространственное расположение частиц и устраняет стерические препятствия на пути реакции.

В отличие от катализаторов, ингибиторы уменьшают скорость реакции, вступая во взаимодействие с каким-нибудь промежуточным веществом, и, тем самым препятствуют протеканию процесса.

Действие катализаторов (ингибиторов) специфично, они обладают высокой активностью, поэтому вводятся в реакцию в ничтожно малых количествах по отношению к массе реагирующих веществ.

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми. Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении и до конца.

Большинство реакций являются обратимыми. Это процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции – прямая и обратная. Такие реакции до конца не доходят и характеризуются установлением химического равновесия.

В самом начале процесса скорость прямой реакции максимальна, а скорость обратной вообще незаметна. По мере уменьшения концентрации исходных веществ, скорость прямой реакции уменьшается. Одновременно, по мере накопления продуктов прямой реакции, начинает развиваться обратная реакция. Через некоторое время наступает состояние, когда обе реакции – прямая и обратная – протекают с одинаковыми скоростями. Такое состояние системы называется химическим равновесием.

Концентрации всех веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными концентрациями.

Химическое равновесие имеет следующие особенности:

– динамический характер химического равновесия – прямая и обратная реакции не прекращаются, а протекают с равными скоростями;

– постоянство состояния химического равновесия во времени – при неизменных внешних условиях состав равновесной системы не меняется;

– подвижность равновесия – при изменении внешних условий происходит смещение химического равновесия, т.е. установление новых равновесных концентраций всех реагирующих веществ;

– возможность подхода к состоянию равновесия с двух сторон – как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

Представим обратимую реакцию в общем виде: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

На основании закона действующих масс выразим скорость прямой и обратной реакций:

$$U_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$U_2 = k_2[C]^c[D]^d,$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ.

При равновесии $U_1 = U_2$, а значит:

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

Т.к. k_1 и k_2 для данной системы являются величинами постоянными, их отношение также будет величиной постоянной. Обозначив $k_1/k_2 = K_C$, получим:

$$K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

где: K_C – константа химического равновесия. Она зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентраций веществ. Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрация исходных веществ и продуктов равны единице (1 моль/л). В этом физический смысл константы равновесия.

Константа химического равновесия обратимого процесса равна отношению произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам перед формулами соответствующих веществ в уравнении химической реакции.

Смещение равновесия (усиление скорости прямой и обратной реакции) в зависимости от изменения внешних условий – концентрации реагирующих веществ, температуры, давления (в случае газовых реакций) в общем виде определяется принципом Ле Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится таким образом, чтобы оказанное воздействие уменьшилось.*

Увеличение концентрации веществ приводит к смещению равновесия в сторону их расходования, а уменьшение концентрации веществ – в сторону их образования.

Изменение давления оказывает влияние только на вещества в газообразном состоянии. При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, при понижении давления – в сторону увеличения числа молей газообразных веществ.

Изменение температуры влияет на реакции, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермического процесса, понижение температуры – в сторону экзотермического процесса.

Катализатор не вызывает смещения химического равновесия, а только ускоряет его наступление, т.к. одинаково ускоряет прямую и обратную реакции обратимого процесса.

Лекция 8. Общие свойства растворов

План:

1. Вода как растворитель, физические и химические свойства воды.
2. Дисперсные системы и их классификация.
3. Характеристика растворов, их классификация, механизм процесса растворения.
4. Растворимость твердых веществ и газов в воде.
5. Способы выражения состава растворов.
6. Свойства растворов неэлектролитов.

Цель: изучить свойства воды, растворов, закономерности процесса растворения, способы выражения состава растворов.

Задачи:

Рассмотреть свойства воды как растворителя, изучить влияние водородных связей на проявление аномальных физических свойств воды.

Дать общую характеристику дисперсных систем и их классификацию.

Дать понятие о растворах, как представителях дисперсных систем, их классификации по количеству растворенного вещества, характеру равновесия между раствором и растворенным веществом.

Рассмотреть механизм процесса растворения, дать понятие растворимости, коэффициента растворимости, кривых растворимости.

Изучить закономерности растворения твердых веществ в воде и газов в воде. Сформулировать закон Генри.

Рассмотреть основные способы выражения концентраций растворов: процентная, молярная, эквивалентная, моляльная.

Изучить свойства растворов неэлектролитов: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (I закон Рауля); понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения (II закон Рауля); осмотическое давление (закон Вант-Гоффа). Дать понятие криоскопической и эбуллиоскопической констант.

Ключевые вопросы:

Растворы – это однородные гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Растворы могут находиться в любом агрегатном состоянии: твердом, жидком или газообразном. Общим признаком для них является однофазность. Компонентами раствора являются растворитель и растворенное вещество, равномерно распределенное в растворителе в виде молекул, атомов или ионов. Под растворителем обычно понимают то вещество, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием всего раствора. Если агрегатное состояние веществ, составляющих раствор, одинаково, то растворителем считают то вещество, которого больше. Для растворов электролитов растворителем всегда считается вода, даже если ее очень мало. В целом понятие «растворитель» и «растворенное вещество» применимо к разбавленным растворам.

К концу XIX в. сформировались две противоположные точки зрения на природу растворов – физическая и химическая. Согласно физической теории (С. Аррениус, В. Оствальд, Я. Вант-Гофф), процесс растворения рассматривают как результат равномерного распределения частиц растворенного вещества по всему объему растворителя без их химического взаимодействия. Свойства растворов зависят только от числа частиц вещества в данном объеме раствора, т.е. от его концентрации.

Химическая теория, разработанная Д.И. Менделеевым в 1887 г. (И.А. Каблуков, Н.С. Курнаков), рассматривает процесс образования раствора как химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем за счет водородных связей или сил электростатического взаимодействия.

Современная теория растворов представляет собой синтез физической и химической теорий. Процесс растворения сопровождается тепловыми эффектами, изменением объема, что является следствием образования неустойчивых продуктов взаимодействия частиц вещества с молекулами растворителя. В общем случае такие соединения называются сольватами, а процесс их образования – сольватацией. Если растворителем является вода, то соединения называют гидратами, а процесс их образования – гидратацией. В некоторых случаях образующиеся продукты бывают настолько устойчивы, что при выделении растворенного вещества из раствора растворитель входит в состав кристаллов. Кристаллы, в состав которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода – кристаллизационной. Кристаллогидраты сохраняют окраску, характерную для соответствующего раствора, например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – голубую, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – зеленую.

По количеству растворенного вещества растворы можно разделить на разбавленные и концентрированные. К разбавленным растворам относят растворы, содержащие менее 1 моль вещества в 1 литре раствора.

По характеру устанавливающегося в растворе равновесия растворы бывают ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные. Раствор, содержание вещества в котором меньше, чем в насыщенном при данной температуре растворе, называют ненасыщенным. В ненасыщенном растворе еще может раствориться какое-то количества вещества.

Насыщенным называется раствор, который находится в динамическом равновесии с осадком растворенного вещества при определенной температуре. В насыщенном растворе при данной температуре не может раствориться больше вещества. Насыщенные растворы могут быть и очень концентрированными и очень разбавленными.

Пересыщенные растворы содержат больше растворенного вещества, чем насыщенные при данной температуре. Их можно получить при медленном и осторожном охлаждении насыщенных растворов. Пересыщенные растворы являются неустойчивыми и при любом внешнем воздействии выделяют избыток растворенного вещества в виде осадка, переходя в насыщенные растворы.

Растворимостью вещества называют его способность образовывать с другим веществом, выполняющим функцию растворителя, однородную систему. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе. Растворимость выражают коэффициентом растворимости – массой безводного вещества, способной раствориться при данной температуре в 100 г растворителя.

Растворимость веществ зависит от температуры. В зависимости от теплового эффекта растворения влияние температуры определяется принципом Ле Шателье. Но для большинства веществ с повышением температуры растворимость увеличивается. Зависимость растворимости твердых веществ от температуры изображается графически в виде кривых растворимости.

Растворимость газов в жидкостях различна. В большинстве случаев газы мало растворимы в воде. На их растворимость оказывают влияние температура и давление. При повышении температуры растворимость газов уменьшается, а при кипячении газ практически полностью удаляется из раствора. Зависимость растворимости газов от давления определяется законом Генри: масса газа, растворяющаяся в данном объеме жидкости при определенной температуре, прямо пропорциональна его давлению.

$$C = k \cdot P, \text{ где}$$

C – массовая концентрация газа,

k – константа Генри,

P – давление газа.

Закон Генри справедлив только для газов, не вступающих с растворителем в химическое взаимодействие.

Для количественного выражения состава раствора применяют различные виды концентраций: массовая доля вещества в растворе или процентная концентрация ω (%); молярная концентрация C_M (моль/л); эквивалентная или нормальная концентрация C_N (моль/л). Состав раствора можно также выразить через его плотность ρ (г/мл).

Свойства растворов всегда отличаются от свойств каждого из его компонентов. Это связано с характером взаимодействия между компонентами и с уменьшением концентрации молекул каждого вещества при распределении в нем другого вещества. Поэтому большой интерес представляют очень разбавленные растворы, в которых взаимодействием частиц можно пренебречь. Разбавленные растворы приближаются к идеальным растворам и их свойства описываются более простыми уравнениями.

1. Давление пара над раствором.

При данной температуре давление насыщенного пара над жидкостью – величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо вещества концентрация растворителя понижается, что приводит к понижению давления пара над раствором. Это понижение будет тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества. В 1887 г. Французский физик Рауль установил закон, связывающий понижение давления пара над раствором с его концентрацией. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

$$(P_0 - P)/P_0 = N, \text{ где}$$

P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

P – давление насыщенного пара над раствором;

N – мольная доля растворенного вещества.

2. Температуры кипения и замерзания растворов.

Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами кипения и замерзания. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания раствора, и тем сильнее, чем выше концентрация раствора.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot C_m$$

$\Delta T_{\text{ЗАМ.}} = K \cdot C_m$, где

$\Delta T_{\text{КИП.}}$ – повышение температуры кипения;

$\Delta T_{\text{ЗАМ.}}$ – понижение температуры замерзания;

E – эбуллиоскопическая константа;

K – криоскопическая константа;

C_m – моляльная концентрация раствора.

Эбуллиоскопическую и криоскопическую константы определяют экспериментально. Они не зависят от природы растворенного вещества и характеризуют только растворитель.

3. Осмотическое давление.

В растворе частицы растворенного вещества находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределены в растворе. Если к концентрированному раствору любого вещества добавить растворитель, то через некоторое время концентрации в любой точке раствора сравняются, что является следствием диффузии. При этом частицы движутся из области с большей концентрацией в область с низкой концентрацией. Если два раствора с различными концентрациями разделить полупроницаемой мембраной, которая пропускает только растворитель, то начнется процесс самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану, называемый осмосом. Давление, которое нужно приложить, чтобы осмос прекратился, называется осмотическим давлением. Осмотическое давление разбавленных растворов не зависит от природы компонентов, и возрастает пропорционально концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре, причем коэффициентом пропорциональности является универсальная газовая постоянная R .

$$P_{\text{ОСМ.}} = C \cdot R \cdot T$$

Если подставить в это уравнение выражение для молярной концентрации, то уравнение примет вид: $P_{\text{ОСМ.}} \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Это уравнение совпадает с уравнением состояния идеального газа. Это позволило Вант-Гоффу (1887 г.) сформулировать закон:

Осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

Осмотические явления широко распространены в природе и технике. Благодаря осмосу осуществляется подъем воды по стеблям растений, питание клеток. Осмос применяется для очистки сточных вод, опреснения морской воды.

Лекция 9. Теория электролитической диссоциации

План:

1. Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация, основные положения теории.

2. Диссоциация веществ с различным типом химической связи.

3. Кислоты, основания, соли с позиций ТЭД.

4. Количественные характеристики процесса диссоциации: степень и константа диссоциации.

5. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.

6. Диссоциация малорастворимых электролитов. Произведение растворимости.

7. Реакции в растворах электролитов. Правило Бертолле.

Цель: Сформировать представление о электролитах и неэлектролитах, количественных характеристиках процесса диссоциации.

Задачи:

Рассмотреть основные положения теории электролитической диссоциации, механизм диссоциации.

Дать характеристику кислотам, основаниям и солям как электролитам.

Дать понятие степени диссоциации, константы диссоциации.

Рассмотреть процесс диссоциации воды, использование водородного показателя для характеристики среды раствора.

Изучить диссоциацию малорастворимых электролитов, дать понятие произведения растворимости.

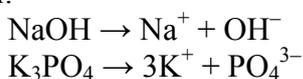
Сформулировать правило Бертолле. Рассмотреть типы ионных реакций.

Ключевые вопросы:

Законы Рауля и Вант-Гоффа оказались справедливы для водных растворов органических соединений и растворов в неводных растворителях, но их нельзя было применить для растворов кислот, солей и оснований. Оказалось, что изменение свойств значительно превышает ожидаемую величину. Кроме того, растворы кислот, оснований и солей, в отличие от растворов органических соединений, обладают электрической проводимостью.

Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, были названы электролитами. А вещества, не обладающие в растворе или расплаве электрической проводимостью, – неэлектролитами.

Причиной электропроводности является наличие подвижных ионов в расплаве и растворе электролита. В расплаве под действием температуры, а в растворе под влиянием полярных молекул растворителя электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы:



Процесс распада электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя называется электролитической диссоциацией.

Согласно теории электролитической диссоциации (ТЭД) С. Аррениуса, молекулы электролита в воде распадаются на ионы – положительные (катионы) и отрицательные (анионы). Но Аррениус не учитывал взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. По современным представлениям электролитическая диссоциация происходит в результате сложного физико-химического процесса взаимодействия молекул электролита и полярных молекул растворителя.

При растворении электролита диполи воды за счет ориентационного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионным кристаллам растворенного вещества. Полярные молекулы вещества в силовом поле окружающих их молекул растворителя поляризуются и, вследствие сильного смещения связывающих электронов, связь становится ионной. Происходит гетеролитический разрыв связи с образованием свободных ионов. Переход ионов в раствор сопровождается их гидратацией.

Каждый ион имеет гидратную оболочку. Гидратированный ион входит в структуру жидкого раствора. Ионы в растворе могут меняться местами с окружающими молекулами воды, что обуславливает их перемещение и электропроводность раствора.

Такой же процесс происходит при диссоциации ионных соединений. При взаимодействии ионного кристалла с полярными молекулами растворителя происходит ослабление связей в кристаллической решетке, что обеспечивает переход гидратированных ионов в раствор.

Процесс диссоциации может быть количественно охарактеризован рядом величин: степенью электролитической диссоциации, константой диссоциации, изотоническим коэффициентом.

Степень диссоциации α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул: $\alpha = (N_{\text{дис.}}/N_{\text{общ.}}) \cdot 100\%$

Степень диссоциации измеряется в процентах или долях единицы. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, если $\alpha = 1$ или 100%, то диссоциация полная.

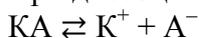
По степени диссоциации электролиты делятся на сильные ($\alpha > 30\%$), слабые ($\alpha < 3\%$) и электролиты средней силы ($3 < \alpha < 30\%$).

Сильные электролиты: многие неорганические кислоты – HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ и др., гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, почти все соли. Электролиты средней силы: некоторые органические и неорганические кислоты – H₂C₂O₄, HCOOH, H₃PO₄. Слабые

электролиты: кислоты – H_2S , HCN , CH_3COOH , H_2CO_3 и др., гидроксиды d-металлов, NH_4OH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, некоторые соли – $\text{Mg}(\text{CN})_2$, HgCl_2 .

Степень диссоциации зависит от природы растворителя, температуры, концентрации раствора. При разбавлении раствора степень диссоциации возрастает.

При диссоциации слабых и средних электролитов в растворе устанавливается равновесие:



где прямой процесс – диссоциация на ионы, обратный процесс – ассоциация ионов в молекулы. Применяя к данному равновесию закон действующих масс, получим:

$$\text{КД} = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{KA}]}, \text{ где}$$

КД – константа равновесия, называемая константой диссоциации.

Чем больше величина КД, тем сильнее электролит. Константа диссоциации зависит от природы электролита и от температуры, но не зависит от концентрации. Учитывая диссоциацию электролитов можно применить законы, описывающие свойства разбавленных растворов неэлектролитов, к растворам электролитов, введя поправочный множитель i , называемый изотоническим коэффициентом.

$$(\text{P}_0 - \text{P})/\text{P}_0 = i \cdot \text{N}$$

$$\Delta \text{T}_{\text{кип.}} = i \cdot \text{E} \cdot \text{Cm}$$

$$\Delta \text{T}_{\text{зам.}} = i \cdot \text{K} \cdot \text{Cm}$$

$$\text{P}_{\text{осм.}} = i \cdot \text{C} \cdot \text{R} \cdot \text{T}$$

Очевидно, что для растворов неэлектролитов $i = 1$, а для растворов электролитов $i > 1$. Изотонический коэффициент зависит от природы раствора и его концентрации, но для одного и того же раствора значение i во всех четырех уравнениях будет одинаково. Изотонический коэффициент показывает, насколько свойства растворов электролитов отличаются от свойств растворов неэлектролитов.

Кислоты, основания и соли в свете теории электролитической диссоциации.

Кислоты – это электролиты, которые при диссоциации не образуют других катионов, кроме катионов водорода. Число ионов водорода, образующихся при диссоциации одной молекулы кислоты, определяет ее основность. Многоосновные кислоты могут диссоциировать ступенчато. Диссоциация по первой ступени происходит легче.

Способность многоосновных кислот диссоциировать ступенчато объясняет их склонность к образованию кислых солей. Образование катионов водорода при диссоциации обуславливает общие свойства кислот – кислый вкус, изменение окраски индикатора.

Основания – это электролиты, которые при диссоциации не образуют других анионов, кроме гидроксид-ионов. Подобно многоосновным кислотам, основания многозарядных катионов диссоциируют ступенчато. Этим объясняется способность многокислотных оснований к образованию основных солей. Образование гидроксид-ионов при диссоциации обуславливает общие свойства оснований – «мылкий» вкус и изменение окраски индикаторов.

Согласно протолитической теории кислот и оснований Бренстеда и Лоури (1923 г.), кислоты являются донором протона, а основания – акцептором протона. Кислоты и основания существуют как сопряженные пары.

Соли – это электролиты, которые при диссоциации образуют катионы, отличные от катионов водорода, и анионы, отличные от гидроксид-ионов. Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато. Поэтому растворы кислых солей имеют слабокислую среду, а растворы основных солей – слабощелочную среду.

Электролитическая диссоциация воды.

Вода является слабым электролитом, при 22°C степень диссоциации воды равна $1,8 \cdot 10^{-9}$, т.е. из 555 миллионов молекул диссоциирует только одна. Присутствие в воде ионов H^+ и OH^- придает ей свойства кислоты и основания, т.е. вода является амфотерным соединением.

Применяя к процессу диссоциации воды закон действующих масс, можно выразить КД воды:

$$\text{КД} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

При 22°C $K_D = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Так как степень диссоциации воды очень мала, то концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать постоянной и равной: $[H_2O] = 1000/18,016 = 55,56$ моль/л.

$$[H^+][OH^-] = K_D \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Так как $K_D \cdot [H_2O]$ – величина постоянная, то ее обозначают K_B . Таким образом, произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов величина постоянная и называется ионным произведением воды.

Поскольку $K_B \neq 0$, то не может быть водного раствора в котором $[H^+]$ или $[OH^-]$ равнялась бы нулю. Величина K_B позволяет рассчитывать характер среды в водных растворах. Для нейтральной среды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, в кислой среде $[H^+] > 10^{-7}$, а в щелочной среде $[H^+] < 10^{-7}$.

Для удобства пользуются не величиной концентрации ионов водорода, а величиной водородного показателя, рН. Он равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода: $pH = -\lg[H^+]$. В нейтральной среде $pH = 7$, в кислой среде $pH < 7$, в щелочной среде $pH > 7$.

Растворы малорастворимых электролитов.

Растворимость твердых веществ в воде различна. Абсолютно нерастворимых веществ нет. Если имеется малорастворимый электролит K^+A^- , то между осадком и насыщенным раствором, содержащим ионы K^+ и A^- , установится равновесие: $K^+A^-(тв.) \rightleftharpoons K^+ + A^-$. Это равновесие характеризуется константой равновесия $K = [K^+][A^-]/[K^+A^-]$. При постоянной температуре K и $[K^+A^-]$ – величины постоянные, так как растворимость электролита K^+A^- в воде постоянна. Поэтому произведение $K \cdot [K^+A^-]$ также является постоянной величиной. Произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при данной температуре есть величина постоянная, называемая произведением растворимости $PP = [K^+][A^-]$. Чем меньше величина произведения растворимости, тем труднее осуществляется переход вещества в раствор. Значения PP для многих малорастворимых электролитов приведены в справочных таблицах. Зная значения PP можно рассчитать возможность образования или растворения осадка в растворе.

Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, называются ионообменными реакциями. Различают 4 типа ионообменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в сторону продуктов реакции. Протекание таких реакций определяется правилом Бертолле – реакции обмена в растворах электролитов идут практически необратимо и до конца, когда в качестве продуктов реакции образуется либо малорастворимые вещества (осадки и газы), либо малодиссоциирующие соединения (слабые электролиты или комплексные ионы).

Лекция 10. Гидролиз солей

План:

1. Понятие гидролиза солей. Классификация солей по их отношению к воде.
2. Изменение среды раствора в результате гидролиза солей.
3. Влияние внешних факторов на смещение равновесия гидролиза.

Цель: Изучить явление гидролиза солей и смещение равновесия диссоциации воды в ходе гидролиза.

Задачи:

- Дать понятие гидролиза, гидролиза солей и классификацию солей по отношению к воде.
Рассмотреть примеры гидролиза солей по катиону, по аниону, по катиону и аниону.
Изучить факторы, влияющие на степень гидролиза и смещение равновесия гидролиза.

Ключевые вопросы:

Химическая активность воды проявляется не только в ее высокой растворяющей способности, но и в химических превращениях растворяемых веществ под действием воды. Вода способна разлагать растворенные вещества, действуя, как кислота или как основание. Реакции обменного разложения с участием воды называются гидролизом. Гидролитическому разложению подвергаются различные органические и неорганические соединения. В неорганической химии

важное значение имеют реакции гидролиза солей. Условием протекания гидролиза солей является образование слабого электролита.

В зависимости от силы кислоты и основания, образующиеся соли можно разделить на 4 типа.

1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием: Na_2SO_4 , KNO_3 , CaCl_2 и др. Эти соли гидролизу не подвергаются, так как при их взаимодействии с водой не могут быть получены слабые электролиты. Смещения равновесия диссоциации воды не происходит, среда раствора остается нейтральной, $\text{pH} = 7$.

2. Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием: Na_2CO_3 , K_2SO_3 , CH_3COONa и др. Такие соли гидролизуются по аниону. Гидролиз многозарядных анионов происходит ступенчато. Количество ступеней гидролиза определяется величиной заряда. В результате гидролиза накапливаются гидроксид-ионы, поэтому среда раствора становится щелочной, $\text{pH} > 7$.

3. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием: CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NH_4Cl и др. Такие соли гидролизуются по катиону. В результате гидролиза накапливаются катионы водорода, поэтому среда раствора становится кислой, $\text{pH} < 7$.

4. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ и др. Такие соли гидролизуются и по катиону и по аниону. Большинство солей данного типа полностью разлагаются водой. В зависимости от константы диссоциации образующихся слабой кислоты и слабого основания среда раствора может быть слабокислой или слабощелочной.

Процесс гидролиза можно количественно охарактеризовать степенью гидролиза, h . Степень гидролиза – это отношение числа гидролизованных молекул к общему числу молекул вещества в растворе, $h = [\text{N}(\text{гидр.})/\text{N}(\text{общ.})] \cdot 100\%$. Так как процесс гидролиза является обратимым процессом, равновесие гидролиза можно смещать действием внешних факторов. В соответствии с принципом Ле Шателье гидролиз усиливается при разбавлении раствора (увеличении концентрации воды). Гидролиз является эндотермической реакцией, так как обратная реакция нейтрализации является экзотермической. Поэтому степень гидролиза возрастает при нагревании. В горячих растворах гидролиз может настолько усилиться, что произойдет полное разложение соли. Поэтому для предохранения растворов от разрушения вследствие гидролиза следует избегать их чрезмерного разбавления и нагревания.

Процесс гидролиза может быть усилен или ослаблен в присутствии других электролитов. Так, для солей, гидролизующихся по катиону, и имеющих в растворе кислую среду, добавление щелочи приведет к усилению гидролиза, а добавление кислоты – к его подавлению. Для солей, гидролизующихся по аниону и имеющих в растворе щелочную среду, усиление гидролиза произойдет при добавлении кислоты, а ослабление гидролиза – при добавлении щелочи.

Гидролиз может усилиться при совместном присутствии солей. Если соли создают разную реакцию среды в растворе, то они будут взаимно усиливать гидролиз друг друга.

Лекция 11. Дисперсные системы

План:

1. Понятие о коллоидных системах, их состав и классификация.
2. Способы получения коллоидных систем.
3. Строение коллоидной частицы.
4. Устойчивость коллоидных систем.
5. Свойства коллоидных систем.

Цель: Сформировать понятие о коллоидных системах, методах их получения, строении, устойчивости, свойствах.

Задачи:

Дать понятие коллоидных растворов, их месте среди дисперсных систем.

Изучить методы получения коллоидных систем.

Рассмотреть строение коллоидной частицы и мицеллы.

Дать понятие о факторах устойчивости коллоидных частиц и процессах, приводящих к нарушению устойчивости.

Рассмотреть оптические, электрические свойства коллоидных растворов.

Ключевые вопросы:

Коллоидные системы (от греческого «колла» - клей) представляют пример дисперсных систем. Дисперсными называются системы, состоящие из частиц дисперсной фазы (раздробленного вещества) равномерно распределенных между частицами дисперсионной среды. К ним относятся дымы, туманы, взвеси различных частиц, например глины в воде и т.д.

Дисперсные системы классифицируются по размеру частиц дисперсной фазы или по степени дисперсности. По этому признаку различают истинные растворы с размером частиц 10^{-9} – 10^{-7} м, коллоидные растворы с размером частиц 10^{-7} – 10^{-5} м, грубодисперсные системы с размером частиц более 10^{-5} м.

Грубодисперсные системы, например, взвесь глины в воде, не обладают осмотическим давлением, фильтруются через бумажные фильтры и являются неустойчивыми, т.е. не остаются долго во взвешенном состоянии в жидкой среде, а оседают под действием силы тяжести на дно сосуда. Это кинетически неустойчивые системы.

В коллоидных системах в связи с уменьшением размера частиц появляются новые качества. Частицы коллоидных систем значительно больше молекул, так как они представляют агрегаты из сравнительно большого числа молекул или атомов. Но если в суспензиях частицы можно наблюдать при помощи микроскопа и тем самым обнаружить поверхность раздела, то коллоидные частицы из-за незначительных размеров нельзя обнаружить при помощи микроскопа. Поэтому коллоидные системы, в отличие от суспензий, называются микрогетерогенными системами.

Коллоидные растворы могут быть получены двумя методами:

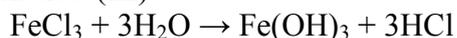
- диспергационными – раздроблением крупных частиц на более мелкие;
- конденсационными – путем агрегации молекул или ионов в более крупные частицы.

Получение коллоидных растворов (золей) диспергационными методами осуществляется механическим измельчением твердого вещества в ступке или при помощи мельницы, путем электрического или ультразвукового диспергирования. Сюда же можно отнести и метод пептизации (химическое диспергирование), основанный на превращении осадков, образующихся при коагуляции (слипанию) коллоидных систем, в коллоидный раствор (при промывании осадков с помощью пептизаторов).

К методам конденсации относятся укрупнение частиц в результате конденсации пара, замены растворителя или в результате протекания химических реакций.

Однако во всех этих случаях коллоидные системы получаются только тогда, когда дисперсная фаза обладает ничтожно малой растворимостью в дисперсионной среде. При несоблюдении этого условия возможно образование молекулярных растворов. Кроме того, необходимо, чтобы между частицами и средой существовало взаимодействие, препятствующее связыванию друг с другом. Для получения устойчивой коллоидной системы необходимо присутствие веществ, которые, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, создавали бы достаточно интенсивное взаимодействие между поверхностью частиц и окружающей их средой. Вещества, обуславливающие устойчивость коллоидных растворов, называют стабилизаторами.

Рассмотрим строение коллоидных частиц на примере золя гидроксида железа, полученного при гидролизе раствора хлорида железа(III):



Основу коллоидной частицы составляют монокристаллы труднорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые называют агрегатами. В результате избирательной адсорбции ионов Fe^{3+} на поверхности агрегата возникает положительно заряженный слой. В соответствии с эмпирическим правилом, на поверхности агрегата адсорбируются те ионы, которые входят в состав агрегата. Ионы Fe^{3+} являются потенциалобразующими ионами (ПОИ). Агрегат вместе с ПОИ является частицей твердой фазы и его называют ядром. Под действием электростатических сил к ядру притягиваются ионы противоположного знака, компенсирующие заряд ядра. Эту роль выполняют ионы Cl^- . Часть противоионов $3(n-x)\text{Cl}^-$ наиболее близко расположена к ядру. Они удерживаются не только электростатическими силами, но и силами Ван-дер-Ваальса и образуют адсорбционный слой противоионов. Весь этот комплекс передвигается в растворе как единое целое и его называют коллоидной частицей или гранулой. Так как положительных зарядов в адсорбционных слоях

больше, чем отрицательных коллоидная частица заряжена положительно. Оставшиеся противоионы $3xCl^-$ образуют диффузный слой и связаны с ядром слабее. Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу.

Наименьшей структурной единицей коллоидного раствора – золя – является мицелла. Мицелла является электронейтральной. Но коллоидные частицы заряжены одноименно, что препятствует их слипанию. Каждая заряженная частица сольватируется, т.е. окружается обложкой из молекул растворителя. Таким образом, одноименный заряд частиц в золе и наличие сольватных (в воде – гидратных) оболочек мешают укрупнению частиц, а значит, повышают агрегативную устойчивость зольей, оказывая защитное действие.

На границе между диффузным и адсорбционным слоями при движении частиц в электрическом поле обнаруживается так называемый электрокинетический, или дзета-потенциал. Величина дзета-потенциала характеризует агрегативную устойчивость зольей: чем выше этот потенциал, тем сильнее силы взаимного отталкивания частиц.

По устойчивости коллоидные системы могут сильно различаться. Некоторые из них сохраняются без изменений длительные периоды времени, другие оказываются сравнительно нестойкими, третьи могут быть получены с трудом. Существует два вида процессов, приводящих к разрушению коллоидных систем.

В процессах первого рода частицы дисперсной фазы могут выделяться путем оседания или всплывания. Это процессы седиментации.

В процессах второго рода происходит укрупнение частиц в результате их слияния и слипания. Это процессы коагуляции.

Поэтому существует понятие о кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем, т.е. устойчивости в отношении процессов седиментации и коагуляции.

Кинетическая устойчивость обусловлена гетерогенностью и высокой дисперсностью коллоидных систем. Тепловое движение частиц дисперсной фазы (броуновское движение) сохраняет их во взвешенном состоянии и препятствует седиментации.

Агрегативная устойчивость объясняется наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов и сольватных оболочек, что мешает им соединиться в более крупные агрегаты. Уменьшение величины заряда способствует укрупнению частиц и вызывает их коагуляцию.

Коагуляцию коллоидов могут вызвать электролиты, изменение температуры, механические воздействия, изменение концентрации дисперсной фазы, старение систем. Особенно важную роль в коагуляции играют электролиты. При добавлении электролитов происходит изменение строения двойного электрического слоя частиц. Часть противоионов диффузного слоя переходит в адсорбционный слой, т.е. идет сжатие диффузного слоя. Этот процесс сопровождается также десольватацией частиц, а значит, уменьшением толщины сольватной оболочки. Чем выше концентрация добавляемого электролита, тем сильнее сжимается диффузный слой, тем меньше становится значение ζ -потенциала, и следовательно, тем быстрее начинается процесс коагуляции.

Чтобы начался процесс коагуляции, нужно наличие некоторой минимальной концентрации электролита в золе. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию 1 мл данного золя, называется порогом коагуляции и выражается в ммоль/л.

Действие электролитов подчиняется *правилу Шульце-Гарди*. Оно говорит о том, что коагулирующее действие оказывает тот ион добавляемого электролита, заряд которого по знаку противоположен заряду коллоидных частиц. Чем выше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции. Так, для положительно заряженных зольей коагулирующими ионами являются анионы, а для отрицательно заряженных – катионы.

Защита коллоидов от коагуляции (повышение устойчивости к действию электролитов и других коагулирующих факторов) осуществляется при введении стабилизаторов. Стабилизаторами могут быть поверхностно-активные вещества (например, мыла, высокомолекулярные спирты, сульфокислоты и их соли и т.д.) и высокомолекулярные соединения (ВМС) – такие, как белки (желатин, казеин, альбумин) и углеводы (крахмал, пектиновые вещества

и др.). В основе защитного действия таких стабилизаторов лежит адсорбция их на поверхности частиц дисперсной фазы и дополнительная сольватация их молекулами растворителя.

Лекция 12. Окислительно-восстановительные реакции

План:

1. Реакции окисления-восстановления. Степень окисления, окисление, восстановление, окислители и восстановители.
2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
3. Расстановка коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях методом электронно-ионных уравнений.
4. Роль среды в протекании окислительно-восстановительных реакций.

Цель: изучить явление окисления-восстановления, сформировать основные понятия, научиться расставлять коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Задачи:

Дать определение ОВР, степени окисления, научиться рассчитывать степени окисления элементов.

Сформировать представление об электронном механизме процессов окисления и восстановления.

Дать понятие об основных окислителях и восстановителях.

Рассмотреть классификацию ОВР.

Изучить электронно-ионный метод расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР.

Ключевые вопросы:

Окислительно-восстановительными называются *реакции*, протекающие с изменением степени окисления элементов.

Степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются ионными.

Любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой совокупность двух взаимосвязанных противоположных процессов – окисления и восстановления.

Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. При окислении степень окисления элемента повышается. Вещества, которые окисляются, являются восстановителями.

Восстановление – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. При восстановлении степень окисления элемента понижается. Вещества, которые восстанавливаются, являются окислителями.

О способности веществ проявлять окислительные или восстановительные свойства можно судить по степени окисления элементов.

Окислителями могут быть нейтральные атомы любых элементов, атомы элементов в высшей положительной степени окисления, атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления.

Восстановителями могут быть нейтральные атомы всех элементов, кроме фтора (особенно атомы с низкой энергией ионизации – металлы), атомы неметаллов в отрицательной степени окисления, атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления.

Таким образом, атом элемента в высшей положительной степени окисления может проявлять только окислительные свойства. Он уже не может отдавать электроны, а может лишь принимать электроны, понижая степень окисления.

Атом элемента в низшей отрицательной степени окисления может проявлять только восстановительные свойства, так как не может принимать электрон. Он способен только отдавать электроны и повышать степень окисления.

Если элемент находится в промежуточной степени окисления, то он способен и принимать и отдавать электроны, т.е. проявлять и окислительные и восстановительные свойства в зависимости от условий реакции.

Можно выделить три типа окислительно-восстановительных реакций:

1. *Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.* Окислитель и восстановитель находятся в молекулах различных веществ.

2. *Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.* Окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же частицы. Это могут быть атомы разных элементов или атомы одного элемента в разных степенях окисления.

3. *Реакции самоокисления-самовосстановления* или *реакции диспропорционирования.* Окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента. Степень окисления одной части атомов понижается за счет повышения степени окисления другой части атомов. Диспропорционировать могут атомы элементов в промежуточной степени окисления.

Существует два способа составления уравнений и расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций: *метод электронного баланса* и *метод электронно-ионных уравнений.*

В реакциях, протекающих в растворах, участвуют не атомы с формальными степенями окисления, а реально существующие молекулы и заряженные ионы.

Протекание окислительно-восстановительных реакций зависит от среды раствора, и в случае разного уровня рН могут образоваться различные продукты.

Окисленная и восстановленная формы часто отличаются по содержанию кислорода. Поэтому в уравнениях полуреакций окисления и восстановления принимают участие катионы водорода, гидроксид-ионы и молекулы воды.

При восстановлении исходная форма теряет свои оксид-ионы, которые в кислой среде связываются с катионами водорода с образованием молекул воды, а в щелочной среде – с молекулами воды с образованием гидроксид-ионов.

При окислении недостаток в исходной форме оксид-ионов компенсируется в кислой среде добавлением молекул воды с образованием катионов водорода, а в щелочной среде – добавлением гидроксид-ионов с образованием молекул воды.

Лекция 13-14. Электрохимические процессы

План:

1. Электроды, строение, возникновение двойного электрического слоя.
2. Электродный потенциал, водородный электрод сравнения, стандартный электродный потенциал, уравнение Нернста.
3. Ряд напряжений металлов, изменение окислительно-восстановительных свойств в ряду напряжений.
4. Получение электрического тока при химических реакциях. Гальванический элемент.
5. Электролиз как электрохимический процесс. Электролиз расплавов и растворов. Законы электролиза.
6. Коррозия металлов. Виды коррозии. Методы защиты от коррозии.

Цель: сформировать представление об электрохимических процессах: гальванический элемент, коррозия, электролиз, как окислительно-восстановительных процессах. Изучить основные закономерности их протекания и применение.

Задачи:

Сформировать понятие электрода, электродного потенциала, стандартного электродного потенциала.

Рассмотреть зависимость свойств металлов в зависимости от их положения в ряду напряжений металлов и значения электродного потенциала.

Научиться записывать схемы гальванических элементов, электродные процессы, рассчитывать ЭДС.

Изучить процесс электролиза в расплавах и растворах, ряды разряжаемости катионов на катоде и анионов на аноде. Изучить законы Фарадея для электролиза.

Дать понятие о коррозии металлов, ее типах, методах защиты.

Ключевые вопросы:

Система, состоящая из металлической пластинки, погруженной в раствор электролита, называется электродом. Электрод – это система из двух токопроводящих тел: проводников первого и второго рода. К проводникам первого рода относятся металлы, их сплавы, оксиды с металлической проводимостью, а также неметаллические материалы (графит); носителями заряда в таких системах являются электроны. К проводникам второго рода относятся растворы и расплавы электролитов; носителями заряда являются ионы.

Если металлическую пластинку опустить в раствор, то начнется переход ионов металла в раствор и обратный переход ионов из раствора на пластинку. При этом скорость перехода в одном из направлений будет преобладать до тех пор, пока не наступит равновесие. Процесс перехода металла пластинки в раствор связан с потерей его атомами электронов и образованием положительно заряженных ионов: $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$, т.е. происходит окисление. Обратный процесс – восстановление: $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me$.

При преобладающем переходе ионов металла в раствор, на пластинке останутся избыточные электроны. Пластинка зарядится отрицательно по отношению к раствору и притянет к своей поверхности положительные ионы раствора, которые образуют положительно заряженную ионную обкладку пластины. Это слой в растворе называется диффузным слоем. В случае, когда преобладает переход ионов металла из раствора на пластинку, поверхность металла заряжается положительно, а диффузный слой отрицательно.

Таким образом, переход ионов из раствора на пластинку и обратно приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС). Разность потенциалов, возникающая на границе металл-раствор, называется электродным потенциалом.

Электродный потенциал зависит от свойств металла, концентрации его ионов в растворе, температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C(Me^{n+}), \text{ где}$$

φ – электродный потенциал металла;

φ° – стандартный электродный потенциал металла;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

n – заряд иона металла;

F – постоянная Фарадея;

$C(Me^{n+})$ – активная концентрация ионов

Подставив значения констант в формулу и переведя ln в lg, получим:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C(Me^{n+})$$

Следовательно, стандартный электродный потенциал – это потенциал, который возникает на границе металл-раствор при концентрации ионов металла в растворе 1 моль/л.

Стандартный электродный потенциал – это основная характеристика электрода. Экспериментальных методов определения абсолютного значения электродного потенциала нет. Поэтому их измеряют относительно потенциала водородного электрода в стандартных условиях, при которых активная концентрация ионов водорода в растворе 1 моль/л, а давление водорода равно нормальному атмосферному давлению.

Часть поглощенного платиной водорода переходит в атомарное состояние; поэтому в поверхностном слое пластины устанавливается равновесие: $H_2 \rightleftharpoons 2H$, а на границе платины и серной кислоты – равновесие $H \rightleftharpoons H^+ + \bar{e}$. На границе металл-раствор возникает электродный потенциал, который принят равным нулю.

По сравнению со стандартным значением водородного электрода можно определить электродный потенциал любого электрода. Стандартные электродные потенциалы (измеренные при стандартной температуре $T = 298 \text{ K}$) в порядке их возрастания приведены в таблицах. Ряд стандартных электродных потенциалов металлов называют также рядом напряжений металлов.

Убывающее значение отрицательного потенциала и возрастающее значение положительного потенциала отвечает уменьшению восстановительной и росту окислительной активности металла.

Каждый металл в ряду напряжений вытесняет из растворов солей все металлы, которые следуют за ним, и сам вытесняется металлами, стоящими до него. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют водород из растворов кислот.

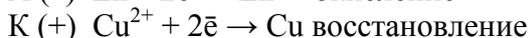
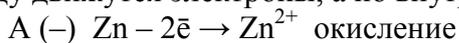
Чем меньше окислительно-восстановительный потенциал, тем больше восстановительная способность вещества, чем больше окислительно-восстановительный потенциал, тем выше окислительная способность вещества.

На основе величин окислительно-восстановительных потенциалов можно определить Э.Д.С. окислительно-восстановительной реакции, а, следовательно, ее направление. Окислительно-восстановительная реакция в данном направлении может протекать при условии положительного значения Э.Д.С.

$$\text{Э.Д.С.} = \varphi_{\text{ОКИСЛИТЕЛЯ}} - \varphi_{\text{ВОССТАНОВИТЕЛЯ}}$$

Если пространственно разделить процессы окисления и восстановления, то можно получить электрический ток. В этом случае окислительно-восстановительная реакция осуществляется на электродах, а химическая энергия превращается в электрическую.

Медно-цинковый гальванический элемент состоит из цинкового и медного электродов, погруженных в растворы ZnSO_4 и CuSO_4 . Сосуды соединены тонкой стеклянной трубкой, заполненной раствором электролита – солевым мостиком. Если цепь замкнуть, начнется окислительно-восстановительная реакция. На цинковом электроде (аноде) происходит потеря электронов и постепенное растворение металла – окисление. На медном электроде (катоде) происходит осаждение меди – восстановление. Анод при этом заряжается отрицательно, а катод – положительно. За счет окислительно-восстановительной реакции по внешней цепи от анода к катоду движутся электроны, а по внутренней цепи движутся ионы SO_4^{2-} .



Э.Д.С. гальванического элемента определяется как разность электродных потенциалов катода и анода:

Гальванические элементы нашли широкое применение в качестве источников напряжения микрокалькуляторов, электронных часов, карманных фонарей и других электронных устройств.

Коррозия – самопроизвольно протекающий необратимый процесс разрушения металлов вследствие их взаимодействия с окружающей средой. Различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия протекает в отсутствие электролитов при высоких температурах. Ей подвержены детали и узлы машин, работающих при высокой температуре (ракетные двигатели, турбины).

Различают несколько видов химической коррозии:

- газовая – протекает под действием агрессивных газов (оксиды азота, оксиды серы, хлор);
- атмосферная – протекает под действием кислорода, оксида углерода(IV), паров воды;
- коррозия в неэлектролитах – протекает под действием нефти, нефтепродуктов (в двигателях внутреннего сгорания).

Электрохимическая коррозия возникает при соприкосновении различных металлов в присутствии электролита (воды, растворов кислот, щелочей, солей), вследствие чего образуются местные гальванические элементы. По мере их действия металл с более отрицательным потенциалом разрушается. Скорость коррозии тем больше, чем больше разность электродных потенциалов металлов. На скорость коррозии влияет и характер электролита. Чем выше его кислотность, чем больше в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Коррозия усиливается и с ростом температуры.

Методы защиты от коррозии:

1. Нанесение металлических защитных покрытий. Металл покрывают другим металлом, образующим защитную оксидную пленку (алюминий, хром, никель и др.), или пассивным металлом (серебро, медь, золото).

2. Оксидирование – создание оксидной пленки, препятствующей дальнейшему окислению.

3. Металлические изделия смазывают неокисляющимися маслами, которые при застывании образуют слой на поверхности металла.

4. На поверхность металла наносят раствор высокомолекулярного соединения. После испарения растворителя на поверхности образуется полимерная пленка.

5. Защита внешним потенциалом основана на том, что при наложении извне отрицательного потенциала большего, чем потенциал активного металла, поток электронов прекратится, и коррозия протекать не будет. Для этого защищаемый металл соединяют с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а положительный полюс заземляют.

6. Протекторная защита. К изделию подсоединяют деталь-протектор из более активного металла, который легко окисляется и тем самым предохраняет изделие от коррозии.

Электролиз – это процесс превращения химической энергии в электрическую. При прохождении электрического тока через металлы они остаются неизменными, тогда как при прохождении электрического тока через расплавы и растворы электролитов на электродах протекают процессы превращения одних веществ в другие. При прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита катионы перемещаются к отрицательному электроду – катоду – и разряжаются на электроде (процесс восстановления). Анионы перемещаются к положительному электроду – аноду – и окисляются. В результате электролит разлагается.

Электролиз – разложение химического соединения под действием электрического тока, сопровождающееся разрядом ионов.

Для осуществления электролиза к отрицательному полюсу источнику тока присоединяют катод, а к положительному полюсу – анод, и погружают их в раствор или расплав электролита.

Электроды могут быть инертными – металлические (платина) или неметаллические (графит), которые служат только для передачи электронов; и активные – принимающие непосредственное участие в электрохимическом процессе.

Из расплавов электролизом получают металлы, которые нельзя восстановить из водных растворов. Это щелочные и щелочноземельные металлы, а также алюминий, хром, титан, марганец и др. При электролизе расплавов исключаются побочные реакции, связанные с участием воды. При высоких температурах расплавы хорошо диссоциируют. Ионы их более подвижны, чем гидратированные ионы в растворе.

В промышленности из щелочных металлов электролизом в больших количествах получают лишь натрий. Наиболее доступным сырьем является хлорид натрия. Если в расплав хлорида натрия погрузить инертные угольные электроды и пропустить электрический ток, то ионы будут двигаться к электродам: катионы натрия – к катоду, анионы хлора – к аноду. Продуктами электролиза являются металлический натрий на катоде, а на аноде – газообразный хлор.

При электролизе водных растворов в электродных процессах может принимать участие вода. В результате электролитического разложения воды на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. В катодном и анодном процессах молекулы воды и ионы электролита будут конкурировать друг с другом и разряжаться на электроде будет тот катион или анион, которому соответствует меньшее напряжение разряда. Для распространенных катионов имеется следующий ряд разряжаемости на катоде:

активные металлы		менее активные металлы		благородные металлы
$K^+, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$	H^+	$Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$		Cu^{2+}, Ag^+
трудно разряжаемые				легко разряжаемые
продукты электролиза в водном растворе				
только H_2		металл и H_2		только металл

Различное положение водорода в ряду разряжаемости катионов и в ряду напряжений можно объяснить, рассчитав значение электродного потенциала водорода по уравнению Нернста. Электродный потенциал водорода равен нулю в растворах с концентрацией ионов водорода $C(H^+) = 1$ моль/л. Поэтому в электрохимическом ряду напряжений водород стоит между свинцом

и медью. В водном растворе соли, если она не подвергается гидролизу, $pH = 7$, $C(H^+) = 10^{-7}$ моль/л, а $\varphi^\circ = -0,414$ В. Следовательно, в ряду разряжаемости катионов водород занимает положение значительно левее, чем в ряду напряжений.

Самые неблагородные металлы удастся выделить в свободном виде только из расплава, где нет конкуренции с молекулами воды.

Для распространенных анионов имеется следующий ряд разряжаемости на аноде:

кислородсодержащие остатки: $SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}$ трудно разряжаемые	OH^- продукты электролиза	остатки галогеноводородных кислот: Cl^-, Br^-, I^- легко разряжаемые
кислород		галоген

Кроме участия в переносе электронов, анод может принимать непосредственное участие в электрохимическом процессе. В случае активного анода число конкурирующих окислительных реакций возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода; окисление аниона электролита; электрохимическое окисление металла анода.

В качестве растворимых анодов могут быть использованы медь, никель, кадмий, алюминий и др. При электролизе материал анода растворяется, образуя катионы металла, которые перемещаются к катоду и на нем восстанавливаются до металла. Таким образом, металл растворимого анода осаждается на катоде.

Электролиз с растворимым анодом имеет важное техническое значение – он широко применяется для очистки металлов – электроаффинирования.

Для практического осуществления электролиза электролита необходимо определить минимальное пороговое напряжение, значение которого тем выше, чем труднее разряжаются на электродах катионы и анионы. Это напряжение называется напряжением разложения электролита. Напряжение разложения электролита – это минимальное напряжение между электродами, при котором начинает протекать электролиз. Напряжение разложения должно быть как минимум равно разности электродных потенциалов: $\Delta E = E_{\text{анода}} - E_{\text{катода}}$. Но практическое напряжение разложения оказывается выше рассчитанного, так как каждая электролизная ячейка обладает внутренним сопротивлением. Электрохимическим процессам препятствуют протекающие более медленно предшествующие или последующие процессы. К ним относятся: процессы переноса частиц в растворе, процессы разрушения гидратных оболочек ионов, процессы объединения атомов в двухатомные молекулы. Повышение напряжения, необходимого для развития процесса электролиза, называется перенапряжением.

При наличии перенапряжения потенциал катода сдвигается в сторону меньших значений, а потенциал анода – в сторону больших значений. В результате общая разность потенциалов оказывается выше, чем теоретически рассчитанное значение.

Между количеством электричества, потребляемом при электролизе, и массой веществ, выделяющихся на электродах существует зависимость, установленная в 1833 г. английским физиком М. Фарадеем.

1. Масса вещества, выделяющегося на электродах, прямо пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

$$m = K_{\text{Э}} \cdot Q, \text{ где}$$

m – масса выделившегося на электроде вещества;

$K_{\text{Э}}$ – коэффициент пропорциональности, электрохимический эквивалент;

Q – количество электричества, Кл.

$Q = I \cdot t$, где I – сила тока, А; t – время, сек.

$$m = K_{\text{Э}} \cdot I \cdot t$$

Если $I = 1$ А, $t = 1$ сек., то $Q = 1$ Кл и $m = K_{\text{Э}}$.

Т.е., электрохимический эквивалент – это масса вещества, выделяющегося на электроде током силой 1 А в течение 1 секунды или количеством электричества 1 Кл.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные молярным массам их эквивалентов.

При пропускании через электролит 96485 Кл электричества (≈ 96500 Кл) на электродах выделяется одна молярная масса эквивалента вещества, $M_{\text{Э}}$.

$$K_{\text{Э}} = M_{\text{Э}}/F$$

$$m = M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t/F$$

Для газообразных веществ:

$$V = V_{\text{Э}} \cdot I \cdot t/F$$

По этим формулам проводятся все расчеты, основанные на законах электролиза.

Лекция 15. Координационные соединения

План:

1. Понятие о координационных соединениях.
2. Строение и номенклатура координационных соединений.
3. Диссоциация координационных соединений. Константа нестойкости.

Цель: дать понятие о координационных соединениях, как соединениях высшего порядка, их строении, номенклатуре, методах получения.

Задачи:

Дать определение координационным соединениям, сравнить их с простыми и сложными веществами.

Рассмотреть способы получения комплексных соединений.

Изучить строение комплексных соединений.

Дать понятие о классификации координационных соединений.

Изучить правила современной номенклатуры комплексных соединений.

Изучить процесс диссоциации комплексных соединений. Дать понятие константы нестойкости.

Ключевые вопросы:

Многие молекулы сложных веществ, между атомами которых действуют ковалентные или ионные связи, способны участвовать в реакциях присоединения за счет образования их атомами дополнительных химических связей по донорно-акцепторному механизму. Образовавшиеся при этом вещества рассматривают как соединения высшего порядка и называют комплексными. Соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворах, называют комплексными или координационными.

Реакции комплексообразования могут протекать между веществами, находящимися в любом агрегатном состоянии, но наиболее многочисленными являются реакции, происходящие в растворах.

Первые представления о комплексных соединениях и основные положения координационной теории ввел в 1893 г. швейцарский химик А. Вернер.

Изучение характера диссоциации комплексных соединений и их химических свойств позволило сформировать современные представления о строении комплексных соединений.

В комплексных соединениях можно выделить центральный ион – комплексообразователь и ионы или нейтральные молекулы, координирующие вокруг комплексообразователя – лиганды.

Комплексообразователь – атом или ион, который является акцептором электронных пар, предоставляя свободные атомные орбитали. В качестве комплексообразователей чаще выступают металлы, особенно d-металлы, но могут быть и атомы неметаллов.

Лиганды – молекулы или ионы, которые являются донорами электронных пар и непосредственно связаны с комплексообразователем. Например, лиганды-ионы – F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- и др; лиганды-молекулы – H_2O , ROH , CO , NH_3 , RNH_2 , NO и др.

Число связей между лигандами и комплексообразователем определяет координационное число (КЧ), которое, как правило, в два раза больше заряда иона-комплексообразователя (наиболее характерными КЧ являются 2, 4 и 6).

Число связей, образуемых каждым лигандом с комплексообразователем, определяет дентатность лиганда. Таким образом, лиганды по дентатности бывают моно-, би- и полидентатными.

Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу комплекса, которая при написании заключается в квадратные скобки.

Сумма зарядов комплексообразователя и лигандов представляет заряд комплексной частицы. При положительном заряде комплексная частица является комплексным катионом, при отрицательном заряде – комплексным анионом, нулевым зарядом обладают комплексные молекулы. Заряд комплексного иона нейтрализуется равным зарядом противоионов, которые образуют внешнюю координационную сферу комплекса. Противоионы могут быть как простые, так и комплексные.

Названия комплексных соединений образуются по правилам номенклатуры IUPAC с учетом особенностей номенклатуры, принятой в русском языке. Название комплексного иона записывается одним словом. Сначала называется анион, затем катион в родительном падеже. При названии комплексной частицы пользуются следующими правилами:

1. Вначале называются лиганды – кислотные остатки. К латинскому названию лиганда добавляется окончание –о; если название кислотного остатка оканчивается на –ид, то оно отбрасывается (сульфато, хлоро, бромо и др.).

2. Затем называются лиганды – нейтральные молекулы обычными названиями. Исключение составляют NH_3 – аммин, H_2O – аква, CO – карбонил и некоторые другие.

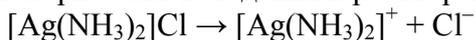
3. Лиганды одного вида перечисляют в алфавитном порядке.

4. Число лигандов обозначается греческими числительными: «ди», «три», «тетра» и т.д. Если в названии лиганда уже имеется числительное, то число таких лигандов обозначается модифицированными формами числительных: «бис», «трис», «тетракис» и т.д.

5. Называют комплексообразователь латинским названием с окончанием –ат в случае комплексного аниона; и русским названием в родительном падеже – в случае комплексного катиона.

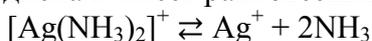
6. Указывают степень окисления комплексообразователя, которую записывают римскими цифрами в круглых скобках.

Комплексные соединения в водных растворах могут диссоциировать на комплексный и внешнесферный ионы. Ионное равновесие комплексных соединений подчиняется закономерностям поведения в растворах сильных электролитов.



Диссоциации по такой схеме не подвергаются только комплексные соединения – неэлектролиты, т.е. комплексные молекулы.

Вторичная диссоциация – это распад внутренней сферы комплекса на комплексообразователь и лиганды. Она обусловлена разрывом ковалентной связи, поэтому сильно затруднена и имеет равновесный характер подобно диссоциации слабых электролитов:



Вторичная диссоциация, как всякий равновесный процесс, характеризуется константой равновесия или константой диссоциации комплексного иона. В связи с тем, что величина константы диссоциации характеризует устойчивость комплексного иона в растворе, ее называют константой нестойкости $K_{\text{нест.}}$. Для комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ выражение константы нестойкости имеет вид:

$$K_{\text{нест.}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$$

Чем меньше константа нестойкости, тем стабильнее внутренняя сфера комплекса, т.е. тем меньше она диссоциирует в водном растворе. Для большинства распространенных комплексных ионов константы нестойкости приведены в таблицах.

Лекция 16. Общие свойства металлов

План:

1. Общие свойства и методы получения металлов, их положение в периодической системе.

2. Получение, физические и химические свойства, распространение в природе, применение щелочных металлов.

3. Получение, физические и химические свойства, распространение в природе, применение щелочноземельных металлов.

4. Получение, физические и химические свойства, распространение в природе, применение алюминия.

Цель: изучить общие свойства металлов, их положение в периодической системе, методы получения и свойства; изучить закономерности проявления химических свойств у металлов главных подгрупп периодической системы.

Задачи:

Рассмотреть положение металлов в периодической системе.

Дать понятие об электронном строении атомов металлов, металлической связи, характерных степенях окисления, закономерностях проявления кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств.

Сформировать представления о методах получения, свойствах и применении важнейших представителей металлов главных подгрупп: щелочных и щелочноземельных металлах, бериллии, магнии, алюминии.

Ключевые вопросы:

подавляющее большинство химических элементов в свободном состоянии представляют собой металлы. Если в периодической системе элементов провести диагональ от бора к астату, то в правой верхней части будут находиться неметаллы (кроме элементов побочных подгрупп), а в левой нижней – металлы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (Al, Ti, Ga, Sb и др.), обладают двойственными свойствами. При этом нельзя проводить резкую черту между металлами и неметаллами. Некоторые элементы (Tl, As, Sb, Ge) ведут себя как металлы в одних условиях и как неметаллы – в других.

Все металлы в обычных условиях являются твердыми веществами, кроме ртути, и обладают характерными свойствами: металлический блеск, электропроводность, теплопроводность, пластичность. Свойства металлов обусловлены металлическим типом химической связи.

Металлический блеск обусловлен способностью металлов отражать световые лучи. В наибольшей степени эта способность проявляется у серебра и индия, что нашло применение в изготовлении зеркал, прожекторов и др. Металлы имеют блеск только в компактной массе, лишь магний и алюминий сохраняют блеск в порошкообразном состоянии. Металлы, отражающие все световые лучи примерно в одинаковой степени, имеют серебристо-белый цвет. Лишь два металла выделяются из всех характерной окраской: медь – желто-красного цвета и золото – желтого цвета. Эти металлы относительно сильно поглощают лучи с короткой длиной волны.

Металлы – проводники тепла и электрического тока. Лучшими проводниками являются серебро, медь и алюминий. Металлы с высокой электропроводностью характеризуются и высокой теплопроводностью.

Основное механическое свойство металлов – пластичность. Они способны под давлением изменять свою форму, не разрушаясь. Это свойство позволяет прокатывать металлы в листы и вытягивать их в проволоку. Первое место по пластичности занимает золото.

Основные физические свойства металлов: твердость, температура плавления, плотность.

По степени твердости металлы значительно отличаются друг от друга. Калий, натрий – мягкие металлы, их можно резать ножом. Самый твердый металл – хром, по степени твердости приближается к алмазу.

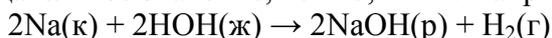
Температура плавления металлов изменяется в широких пределах. Самый легкоплавкий металл – ртуть ($t_{пл.} = -38,87^{\circ}\text{C}$), самый тугоплавкий металл – вольфрам ($t_{пл.} = 3370^{\circ}\text{C}$).

Самое тяжелое вещество на Земле относится к металлам. Это осмий с плотностью 22480 кг/м^3 . Самый легкий из металлов – литий, его плотность 590 кг/м^3 . Условно металлы делятся на тяжелые и легкие. Границей между ними принимается плотность 6000 кг/м^3 .

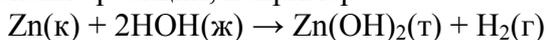
Атомы металлов могут отдавать электроны внешнего электронного слоя, образуя положительно заряженные ионы. В отличие от неметаллов, атомы металлов не присоединяют

электроны и не образуют отрицательно заряженных ионов. Т.е. металлы являются электроположительными и восстановителями. Мерой активности металлов является величина их электродного потенциала. Чем более отрицательна величина стандартного электродного потенциала, тем выше восстановительная активность металла. Металлы способны взаимодействовать с простыми веществами – неметаллами (водородом, галогенами, углеродом, азотом, серой, кислородом и др.) с образованием соответствующих бинарных соединений – гидридов, галогенидов, карбидов, нитридов, сульфидов, оксидов и др. Возможность протекания подобных реакций определяется изменением величины энергии Гиббса (ΔG).

Возможность взаимодействия с водой, сопровождающегося выделением водорода, также определяется уменьшением энергии Гиббса, а также величиной электродных потенциалов и растворимостью образующихся гидроксидов. Электродный потенциал системы $2H^+ + 2e^- = H_2$ для воды при $pH = 7$ составляет $\varphi_0 = -0,414$ В. Следовательно, выделение водорода из воды имеет место при взаимодействии с ней металлов, электродный потенциал которых имеет более отрицательное значение, чем $-0,414$ В. Например,

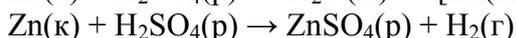
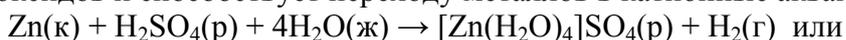


Такое взаимодействие характерно для щелочных и щелочноземельных металлов. Реакция идет с заметной скоростью, если образующийся гидроксид растворим в воде. Образование же нерастворимого или малорастворимого гидроксида на поверхности металла тормозит дальнейшее протекание реакции, например:



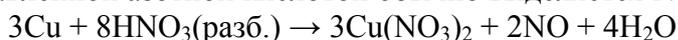
Поэтому металлы, образующие малорастворимые гидроксиды (Mg, Al, Zn, Fe), могут взаимодействовать с водой только при нагревании. На способность металлов вступать в реакцию с водой влияет также состояние их поверхности. Наличие защитной оксидной пленки (ZnO, Al₂O₃, BeO) повышает устойчивость металлов к воде.

Многие металлы вступают в окислительно-восстановительные реакции с кислотами. В кислой среде с увеличением концентрации ионов H^+ , уменьшается отрицательное значение электродного потенциала системы $H^+ + e^- = 1/2H_2$. Поэтому окисление металлов за счет выделения водорода в растворах кислот происходит активнее, чем в воде, и количество металлов, взаимодействующих с кислотами, возрастает. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, способны вытеснять водород из растворов кислот. Избыток ионов H^+ препятствует образованию гидроксидов и способствует переходу металлов в катионные аквакомплексы:

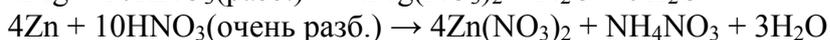
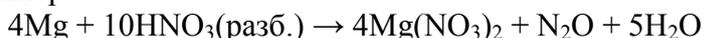


В ряде случаев при взаимодействии металлов с кислотами образуются нерастворимые или малорастворимые продукты, которые препятствуют протеканию реакции. Например, свинец не растворяется в разбавленных кислотах – серной, соляной, так как на поверхности свинца образуются нерастворимые в воде осадки PbSO₄, PbCl₂, предохраняющие его от дальнейшего окисления. Торможение или полное прекращение химического процесса за счет продуктов взаимодействия называется пассивированием.

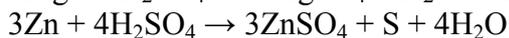
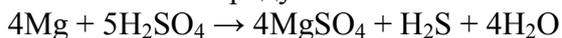
При взаимодействии металлов с кислородсодержащими кислотами-окислителями окисление металла происходит не за счет катионов водорода кислоты, а за счет анионов кислотных остатков. С такими окислителями взаимодействуют металлы, стоящие в ряду напряжений как до водорода, так и после водорода. Сильным окислительным действием обладает азотная кислота, содержащая азот в высшей степени окисления. В зависимости от концентрации кислоты и активности металла состав продуктов реакции может быть различным. При взаимодействии малоактивного металла с разбавленной азотной кислотой обычно выделяется NO, а с концентрированной – NO₂:



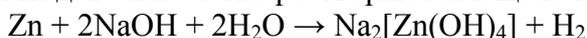
Активные металлы могут восстанавливать азотную кислоту до N₂O, N₂ или NH₄NO₃, например:



В концентрированной серной кислоте металлы окисляются ионами SO_4^{2-} . В зависимости от активности металла продукты восстановления могут быть различны:



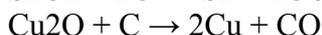
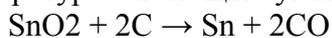
Растворы щелочей за счет присутствия ионов OH^- способствуют образованию анионных комплексов. Поэтому реакции протекают тем легче, чем устойчивее образующиеся комплексные анионы. Так, гидроксокомплексы наиболее устойчивы у цинка, алюминия и бериллия, поэтому эти металлы довольно легко растворяются в щелочах:



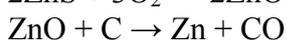
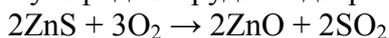
В то же время железо, кобальт, марганец вследствие неустойчивости гидроксокомплексов взаимодействуют с растворами щелочей лишь в мелкоизмельченном состоянии и при длительном нагревании.

подавляющее большинство металлов получают путем химической обработки их соединений, входящих в состав руд. В зависимости от окислителя, с которым металл связан в соединении, руды бывают оксидные, карбонатные, силикатные, сульфидные, фосфатные, галидные, сульфидные. Выделение металлов из природных руд производится различными методами:

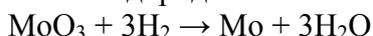
1. Пирометаллургический метод – восстановление металлов из руд при повышенной температуре с помощью угля, монооксида углерода, алюминия или водорода.



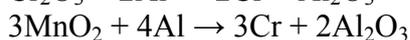
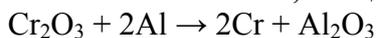
Сульфидные руды подвергают обжигу, а затем восстанавливают с помощью угля:



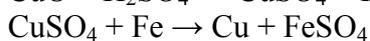
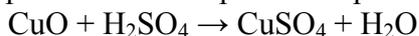
Однако углем восстанавливаются только те металлы, которые не образуют прочных карбидов. Для восстановления металлов, образующих с углеродом прочные соединения, применяют водород:



Такие металлы можно выделить методом металлотермии, т.е. восстановлением из оксидов более активным металлом, обладающим большим сродством к кислороду:



2. Гидрометаллургический метод – извлечение соединений металлов из руд с помощью химических реагентов (H_2SO_4 , KCN и др.) в виде растворимых соединений, с последующим электролизом или обработкой растворов для извлечения металлов:



Этим методом получают Ag , Zn , Cd , Mo , U .

3. Электротермический метод – восстановление активных легких металлов (K , Na , Ca , Mg , Al) из расплавленных оксидов, хлоридов, гидроксидов электролизом.

Таким образом, в основе всех методов получения металлов лежат окислительно-восстановительные реакции.

Лекция 17. Общие свойства неметаллов

План:

1. Общие свойства неметаллов, их положение в периодической системе.
2. Получение, физические и химические свойства, распространение в природе, применение водорода.
3. Получение, физические и химические свойства, распространение в природе, применение галогенов.
4. Получение, физические и химические свойства, распространение в природе, применение кислорода и серы.

5. Получение, физические и химические свойства, распространение в природе, применение азота и фосфора.

Цель: изучить общие свойства неметаллов, их положение в периодической системе, методы получения и свойства.

Задачи:

Рассмотреть положение неметаллов в периодической системе.

Дать понятие об электронном строении атомов неметаллов, характерных степенях окисления, закономерностях проявления кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств.

Сформировать представления о методах получения, свойствах и применении важнейших представителей неметаллов: водороде, галогенах, кислороде, сере, азоте, фосфоре.

Ключевые вопросы:

В периодической системе химических элементов неметаллы расположены в правой верхней части. По сравнению с металлами атомы неметаллов характеризуются высокими энергиями ионизации и высоким сродством к электрону. Поэтому они легко присоединяют электроны, проявляя окислительные свойства.

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электрический ток. Некоторые из них при обычных условиях газообразны. Неметаллы образуют простые вещества молекулярного и немолекулярного строения, отличающиеся своими физическими свойствами.

Простые вещества с немолекулярным строением – С, В, Si имеют атомные кристаллические решетки, поэтому обладают высокой твердостью и очень высокими температурами плавления. Простые вещества с молекулярным строением – F₂, O₂, Cl₂, Br₂, I₂, S₈ при обычных условиях газы, жидкости или твердые вещества с низкими температурами плавления. В твердом состоянии все они образуют молекулярные кристаллические решетки.

Один и тот же элемент может образовывать несколько типов простых веществ, называемых аллотропными модификациями. Известно свыше четырехсот разновидностей простых веществ. Явление аллотропии может быть обусловлено различным составом молекул простого вещества данного элемента (аллотропия состава), либо способом размещения молекул и атомов в кристаллах (аллотропия формы). Способность элемента к образованию аллотропных модификаций обусловлена строением атомов, которое определяет тип химической связи, строение молекул и кристаллов.

Рассмотрим типы и структуру различных простых веществ. Молекулы благородных газов одноатомны и в твердом состоянии кристаллы молекулярные. Для галогенов объединение атомов приводит к образованию двухатомных молекул, образующих молекулярные кристаллические решетки. По мере увеличения числа неспаренных электронов в атоме для элементов становится возможной аллотропия состава. Сера, имеющая два не спаренных электрона, образует молекулу в форме зигзагообразной цепочки, замкнутой в восьмичленное кольцо S₈. Кроме такой формы существуют молекулы серы в виде зигзагообразных открытых цепей S_∞ и в виде колец S₆, S₄ и гантелевидные молекулы S₂. Фосфор, имеющий три неспаренных электрона, образует полимерные двумерные слои P_{2∞} с пирамидальным распределением связей – это, так называемый, красный фосфор. Молекулы состава P₄ тетраэдрической формы образуют модификацию – белый фосфор. Известен и черный фосфор, который получают при высоких температурах и давлении из белого фосфора. Кремний за счет sp³-гибридизации атомных орбиталей образует трехмерную структуру Si_{3∞} типа алмаза. Углерод за счет sp²-гибридизации атомных орбиталей образует слоистую структуру графит, а за счет sp³-гибридизации – тетраэдрическую структуру алмаз. Все эти структуры имеют атомную кристаллическую решетку.

Еще одним важнейшим примером является аллотропия самого распространенного на Земле химического элемента – кислорода. Газообразный кислород состоит из двухатомных молекул O₂. Молекула озона состоит из трех атомов кислорода O₃.

В соответствии с характером изменения структуры и типа химических связей закономерно изменяются и свойства простых веществ – плотность, температуры плавления и кипения, электро-

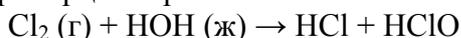
и теплопроводность и др. В периоде слева направо уменьшаются металлические свойства и усиливаются неметаллические. Так, в третьем периоде Si – полупроводник, а S, Cl, Ag в твердом состоянии являются диэлектриками. В этом же ряду понижаются температуры кипения и плавления простых веществ. В группах металлические свойства сверху вниз возрастают, а неметаллические – усиливаются. Так, в подгруппе галогенов F, Cl, Br, I с увеличением атомных радиусов увеличивается поляризуемость двухатомных молекул и усиливается их способность к межмолекулярным взаимодействиям. Это приводит к возрастанию температур кипения и плавления простых веществ. При обычных условиях фтор и хлор представляют собой газообразные вещества, бром – красно-коричневая жидкость, а йод – кристаллическое вещество с металлическим блеском.

В химических реакциях неметаллы, кроме фтора, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства и характеризуются как положительными, так и отрицательными степенями окисления. Фтор всегда является окислителем и в соединениях проявляет только отрицательную степень окисления.

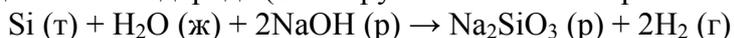
Характер изменения восстановительной и окислительной активности простых веществ в группах и периодах определяется изменением электроотрицательности элементов. В группах сверху вниз с увеличением заряда ядра окислительные свойства ослабевают, а восстановительные нарастают. В периодах слева направо ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства.

Взаимодействуя с металлами, типичные неметаллы образуют соединения с ионной связью: NaCl, KBr и др. Неметаллы взаимодействуют друг с другом, образуя соединения как полярные – HCl, H₂O, NH₃, так и неполярные – CO₂, CH₄, C₆H₆. С водородом неметаллы образуют летучие соединения – фтороводород HF, сероводород H₂S, аммиак NH₃, метан CH₄. С кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды: SO₃, P₂O₅, CO₂, SiO₂ и др.

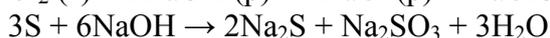
Большинство неметаллов не растворяется в воде и не взаимодействует с ней. Но простые вещества наиболее электроотрицательных элементов (Cl₂, Br₂, I₂) при растворении в воде могут диспропорционировать:



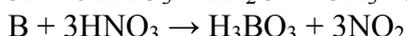
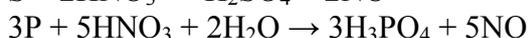
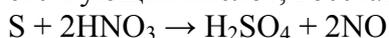
Растворение неметаллов в растворах щелочей происходит либо вследствие окисления водой с выделением водорода (ОН–группы выполняют роль комплексообразователя):



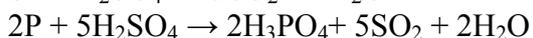
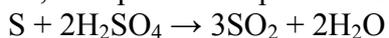
либо за счет самоокисления – самовосстановления:



С разбавленными кислотами неметаллы не взаимодействуют, но способны реагировать с кислотами-окислителями. Так, концентрированные азотная и серная кислоты взаимодействуют с фосфором, углеродом, серой, бором и др. Азотная кислота окисляет неметаллы до соответствующих кислот, восстанавливаясь до NO или NO₂:



Подобно азотной кислоте действует на простые вещества и концентрированная серная кислота, которая сама при этом восстанавливается чаще всего до SO₂:



МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРАКТИЧЕСКИМ И ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ

Практические занятия – форма учебного процесса, построенная на практической работе по отработке ранее полученных знаний, формировании умений и навыков. Практические занятия включают в себя решение задач, выполнение тестовых заданий. Практические занятия способствуют углубленному изучению теоретических и практических вопросов, они дополняют лекции. Для подготовки к практическому занятию обучающимся заранее выдается тема, задания и вопросы. Пользуясь рекомендованной литературой, требуется подготовить конспекты по рассматриваемым вопросам, подготовиться к публичному выступлению и защите своей точки зрения, при этом приветствуется использование презентации.

Тематика практических работ

№ п/п	Тема занятия	Тип занятия	Количество акад. часов
1	Основные законы химии	практ.	2
2	Строение атома и периодический закон	практ.	2
3	Химическая связь	практ.	2
4	Термодинамика и термехимия	практ.	2
5	Химическая кинетика	практ.	2
6	Способы выражения концентрации	практ.	2
7	Окислительно-восстановительные реакции	практ.	2
8	Электрохимические расчеты	практ.	2
	Всего:		16

Выполнение лабораторного практикума по химии является одной из форм аудиторной работы обучающихся и способствует углублению, систематизации и закреплению теоретического материала.

Перед проведением каждой лабораторной работы обучающийся должен:

- проработать теоретический материал по соответствующей теме,
- ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы,
- прорешать примеры тестовых заданий,
- ответить на вопросы для самоконтроля.

Допуском к выполнению экспериментальной части работы является успешное текущее тестирование или собеседование с преподавателем. Обучающиеся, не владеющие теоретическим материалом, к выполнению лабораторной работы не допускаются.

Проведение лабораторной работы выполняется обучающимися самостоятельно в составе рабочей микрогруппы из 2-3 человек под контролем лаборанта или преподавателя. При выполнении экспериментальной части обучающиеся руководствуются методическими указаниями к конкретной работе. Тематика, оборудование, посуда и реактивы, описание хода лабораторных работ представлены в учебно-методических пособиях.

Результаты лабораторной работы оформляются в отдельной тетради в виде отчета, который должен содержать:

- название и цель работы,
- названия и краткое описание химических опытов,
- уравнения химических реакций,
- наблюдения и выводы.

Защита отчета по лабораторным работам проводится в отведенное время. Обучающиеся, пропустившие лабораторное занятие, обязаны его отработать во внеаудиторное время.

Обучающиеся, не защитившие лабораторные работы, и, соответственно, не выполнившие учебный план, к сдаче зачета не допускаются.

Тематика лабораторных работ

№ п/п	Тема занятия	Тип занятия	Количество акад. часов
1	Классы неорганических соединений	лаб.	2
2	Скорость химических реакций	лаб.	2
3	Теория электролитической диссоциации	лаб.	2
4	Гидролиз солей	лаб.	2
5	Получение и свойства коллоидных систем	лаб.	2
6	Окислительно-восстановительные реакции	лаб.	2
7	Комплексные соединения	лаб.	2
8	Общие свойства металлов	лаб.	2
9	Общие свойства неметаллов	лаб.	2
	Всего:		18

Занятие 1. Классы неорганических соединений (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Как классифицируются химические вещества? Какие вещества называются простыми и сложными?
2. Как классифицируются простые вещества? Чем они отличаются друг от друга?
3. На какие классы делятся сложные вещества?
4. Какие вещества называются оксидами? Как они классифицируются? Характеристика основных, кислотных и амфотерных оксидов по химическим свойствам. Номенклатура оксидов.
5. Какие вещества называются гидроксидами? Как они классифицируются? Характеристика химических свойств оснований. Номенклатура оснований.
6. Какие вещества называются кислотами? Как они классифицируются? Характеристика химических свойств кислот. Номенклатура кислот.
7. Какие вещества называются солями? Как они классифицируются? Характеристика химических свойств солей. Номенклатура солей.

Занятие 2. Основные законы химии (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Основные законы химии: закон сохранения массы, закон кратных отношений, закон постоянства состава, закон Авогадро.
2. Закон эквивалентов. Формулировка закона.
3. Молярная масса эквивалента. Молярный объем эквивалента.
4. Фактор эквивалентности простого вещества и сложных веществ.
5. Решение задач на закон эквивалентов.

Занятие 3. Строение атома и периодический закон (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Экспериментальное обоснование представлений об атоме, как о сложной системе. Открытие радиоактивности, открытие электрона. Модель атома Томсона.
2. Модель атома Резерфорда, ее достоинства и недостатки.
3. Теория Планка. Корпускулярно-волновой дуализм излучения.
4. Теория Бора. Достоинства и недостатки модели Бора.

5. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц. Волны де Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга.
6. Квантово-механическое описание строения атома. Волновое уравнение Шредингера. Атомная орбиталь.
7. Квантовые числа, их физический смысл.
8. Правила заполнения электронных оболочек атомов: принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда, правило Клечковского.
9. Периодический закон.

Занятие 4. Химическая связь (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Понятие химической связи. Типы химической связи. Общие свойства химической связи (длина связи, энергия связи).
2. Ковалентная связь. Квантово-механическое описание ковалентной связи.
3. Основные положения метода ВС. Механизмы образования ковалентной связи.
4. Свойства ковалентной связи (полярность, поляризуемость, кратность, насыщаемость, направленность).
5. Гибридизация атомных орбиталей. Типы гибридизации и геометрия молекул.
6. Ионная связь. Механизм образования. Свойства ионной связи.
7. Водородная связь, образование, свойства. Влияние водородной связи на свойства веществ.
8. Силы межмолекулярного взаимодействия.

Занятие 5. Термодинамика и термохимия (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Что изучает термодинамика?
2. Определения основных понятий в термодинамике: система, фаза, процесс, параметры состояния, функции параметров состояния, теплота, работа.
3. Что такое внутренняя энергия системы? Можно ли определить ее абсолютное значение?
4. Что такое энтальпия реакции; стандартная энтальпия; стандартная энтальпия образования?
5. Какие условия в термодинамике считаются стандартными?
6. Закон Гесса и следствия из него.
7. Что такое энтропия? Примеры процессов, сопровождающихся увеличением и уменьшением энтропии системы.
8. Какая термодинамическая величина характеризует возможность и направление протекания самопроизвольного процесса?
9. Уравнение Гиббса. Роль энтальпийного и энтропийного факторов в определении возможности протекания процесса.

Занятие 6-7. Скорость химических реакций (4 час.)

Вопросы для изучения:

1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. Экспериментальное подтверждение закона действующих масс. Построение графика зависимости скорости химической реакции от концентрации вещества.
2. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Экспериментальное подтверждение правила Вант-Гоффа и определение температурного коэффициента скорости реакции. Построение графика зависимости скорости химической реакции от температуры.
3. Зависимость скорости гетерогенной химической реакции от площади поверхности реагирующих веществ.
4. Смещение химического равновесия при изменении температуры и концентрации веществ в обратимом процессе. Экспериментальное обоснование принципа Ле Шателье.

Занятие 8. Способы выражения концентраций (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Что такое растворы? Каков механизм процесса растворения?
2. Что такое растворимость, коэффициент растворимости?
3. По каким признакам классифицируются растворы твердых веществ?
4. От чего зависит растворимость газов в жидкости? Закон Генри.
5. Способы выражения концентраций, применяемые для выражения состава раствора?
6. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов: давление пара над раствором, температуры кипения и замерзания, осмотическое давление.

Занятие 9. Теория электролитической диссоциации (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. В чем сущность теории электролитической диссоциации.
2. Определения кислоты, основания и соли в свете теории электролитической диссоциации.
3. Что такое степень электролитической диссоциации? От каких факторов она зависит?
4. По какому признаку электролиты делятся на сильные, средние, слабые? Примеры таких электролитов.
5. Что характеризует константа диссоциации? От каких факторов она зависит?
6. Что такое ионное произведение воды?
7. Что такое водородный показатель? По какой формуле он определяется? Какие значения имеет водородный показатель в кислой, нейтральной и щелочной среде?
8. Что характеризует произведение растворимости? Для каких электролитов применима эта величина?
9. Что такое ионообменные реакции? При каких условиях реакции в растворах электролитов протекают практически необратимо и до конца?

Занятие 10. Гидролиз солей (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Что называют гидролизом солей? Каковы причины протекания гидролиза?
2. На какие типы делятся соли по их отношению к воде? Приведите примеры.
3. Как изменяется среда раствора в результате гидролиза?
4. В каком случае гидролиз солей протекает ступенчато? Чем определяется количество ступеней процесса гидролиза?
5. Что характеризует степень гидролиза? Какие факторы влияют на степень гидролиза и почему?
6. Почему совместный гидролиз солей является необратимым? Какие соли усиливают гидролиз друг друга? Приведите примеры.

Занятие 11. Получение и свойства коллоидных систем (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Определение коллоидных растворов. Чем они отличаются от истинных растворов и взвесей?
2. Строение коллоидных частиц, ДЭС.
3. Методы получения коллоидных систем.
4. Факторы устойчивости коллоидных систем.
5. Нарушение устойчивости коллоидных систем. Седиментация, коагуляция. Действия коагулирующих факторов.
6. Экспериментальные приемы получения коллоидных систем с разным знаком заряда коллоидных частиц методами конденсации.

Занятие 12-13. Окислительно-восстановительные реакции (4 час.)

Вопросы для изучения:

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что такое степень окисления?

3. Какие процессы называются окислением и восстановлением?
4. Какие вещества называются окислителями и восстановителями?
5. Назовите наиболее важные окислители и восстановители.
6. Как изменяется степень окисления при окислении и восстановлении?
7. Как классифицируются окислительно-восстановительные реакции? Приведите примеры.
8. Какова роль среды в протекании окислительно-восстановительных реакций?

Занятие 14. Электрохимические расчеты (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Что называется электродом? Приведите примеры.
2. Что такое электродный потенциал? От чего он зависит? По какой формуле можно рассчитать значение электродного потенциала?
3. Что такое стандартный электродный потенциал? Как он определяется?
4. Что представляет собой ряд напряжений металлов?
5. Как определить направление протекания окислительно-восстановительного процесса?
6. Что такое гальванический элемент?
7. Какой электрод в гальваническом элементе является катодом; анодом?
8. Какие процессы протекают на катоде и аноде в гальваническом элементе?
9. Где находят применение гальванические элементы?
10. Что такое коррозия? Виды коррозии.
11. Что такое химическая коррозия? Какие виды химической коррозии?
12. При каких условиях протекает электрохимическая коррозия?
13. Как протекает электрохимическая коррозия при нарушении анодного и катодного покрытия?
14. Какие методы применяют для защиты от коррозии?

Занятие 15. Комплексные соединения (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Какие молекулы и ионы могут являться лигандами в комплексных соединениях?
3. Что такое комплексообразователь?
4. Как определить степень окисления комплексообразователя?
5. Как определяется заряд комплексного иона?
6. Дайте определение координационного числа?
7. Как классифицируют комплексные соединения?
8. Какие существуют особенности номенклатуры комплексных соединений?
9. Химическая связь в комплексных соединениях.
10. Что определяет константа нестойкости комплексного соединения?

Занятие 16. Общие свойства металлов (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Каково положение металлов в периодической системе химических элементов?
2. Каковы особенности электронного строения металлов, металлической химической связи?
3. Дайте характеристику металлическим свойствам.
4. Охарактеризуйте основные физические свойства металлов.
5. Назовите основные методы выделения металлов из руд.

Занятие 17. Общие свойства неметаллов (2 час.)

Вопросы для изучения:

1. Положение неметаллов в периодической системе химических элементов.
2. Особенности электронного строения неметаллов.
3. Что такое аллотропные модификации? От чего зависит способность к их образованию?
4. Физические и химические свойства неметаллов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Самостоятельная работа – неотъемлемая часть учебного процесса, специфическое средство организации и управления деятельностью студентов. Она представляет вид активной учебной деятельности студента в дополнении к аудиторным лекционным, практическим и лабораторным занятиям и направлена на качественное решение задач самообучения, самовоспитания и саморазвития.

Задачами самостоятельной работы обучающихся являются:

- умение осуществлять планирование познавательной деятельности;
- рационально организовывать свое рабочее время;
- развитие устойчивой мотивации к поиску и освоению новой информации;
- упорядочение, систематизация и углубление имеющихся знаний;
- умение осмысленно работать с учебной и научной литературой;
- формирование профессиональных навыков и умений;
- способность непрерывного повышения своей квалификации.

Самостоятельная работа обучающихся выполняется без непосредственного участия преподавателя, но по его заданию и в специально отведенное для этого время студентом учебного материала; умение использовать теоретические знания при выполнении практических задач; обоснованность и четкость изложения ответа; оформление материала в соответствии с требованиями.

Методические рекомендации по составлению конспекта лекций

Лекция – форма учебного процесса, основанная на передаче преподавателем новых знаний, изложении учебного материала для его целостного усвоения обучающимися в логической взаимосвязи.

В процессе прослушивания лекций студентам рекомендуется оформлять опорные конспекты, которые позволяют представить большой объем информации в краткой структурированной форме. Эффективное слушание лекции – важное условие правильного составления конспекта. Даже самая хорошая память не в состоянии удержать огромный объем информации, сообщаемый лектором. Лекцию необходимо уметь записывать:

- конспект – запись материала лекции, сделанная обучающимся самостоятельно;
- работа над составлением конспекта – важный прием обучения;
- конспект помогает восстановить в памяти все содержание лекции;
- составление конспекта дисциплинирует студента.

Для отражения наиболее важных положений лекции целесообразно использовать следующие приемы:

- для конспектирования лекционного материала выделите отдельную тетрадь;
- записи в тетради ведите разборчиво и аккуратно;
- записывайте план лекции, выделяйте заголовки, давайте определения базовым понятиям, формулировкам правил и законов;
- разбивайте информацию на логические блоки;
- оставляйте свободное место между различными смысловыми единицами;
- выделяйте главные положения, ключевые слова, опорные пункты в тексте абзацами, отступами;
- материал располагайте в логической последовательности, используйте общепринятые и собственные сокращения, а также символы;
- подчеркивайте цветной ручкой или маркером понятия, правила, выводы, чтобы привлечь внимание к главным идеям при повторном чтении;
- приводите в порядок свои конспекты сразу после лекции; пока информация свежа в памяти, можно поправить недочеты и уточнить детали;

- конспект лекции по содержанию должен быть достаточно полным, удобным для последующей работы и экономным по технике выполнения;
- немаловажно научиться продуктивно работать со своими записями; опорные конспекты пригодятся не только при подготовке к практическим или лабораторным занятиям, но и к экзаменам.

Качественный конспект – один из способов, ведущих к успешной учебе.

Методические рекомендации по подготовке к проверочной работе

Проверочная работа – письменная работа небольшого объема (тест, терминологический диктант), предполагающая проверку знаний заданного к изучению материала. Тест представляет собой стандартизированное задание, по результатам которого судят об уровне освоения учебного материала студентами. Тестирование выполняет диагностическую, обучающую, контролирующую функции. Тестовые задания можно применять в качестве допуска или защиты лабораторных работ.

Основная цель таких работ – контроль за полнотой и прочностью теоретических и практических знаний по химии за определенный период обучения; контроль за самостоятельной работой студентов, за умением работы обучающихся с учебной литературой; выявление пробелов в знаниях обучающихся и пути их устранения.

Для успешной подготовки к проверочной работе обучающимся рекомендуется просмотреть свои лекционные конспекты, изучить рекомендуемую литературу, прорешать примеры проверочных и тестовых заданий, позволяющих закрепить теоретический и практический материал. К проверочной работе следует готовиться заранее, а не накануне ее проведения.

Проверочная работа выполняется в аудиторное время по конкретной теме дисциплины, записи ведутся разборчиво. Получив вариант от преподавателя, внимательно просмотрите все задания, работайте, пользуясь принципом от простого к сложному. Начинайте выполнение тех примеров, которые вызывают меньше всего трудностей, оставив сложные задачи напоследок. Задания выполняйте по порядку. В ходе выполнения обучающимся запрещено пользоваться лекционными конспектами, учебниками, шпаргалками. Решение заданий оформляется по правилам оформления типовых задач по химии, приводится полный ход решения, все соединения называются, указываются условия протекания реакций. При выполнении работы на неудовлетворительную оценку, обучающемуся выдается другой вариант, работа выполняется во внеаудиторное время.

Методические рекомендации по подготовке к индивидуальному домашнему заданию

Индивидуальное домашнее задание является формой обучения и контроля знаний, умений, навыков. Каждый обучающийся обязан выполнить домашние задания, предусмотренные программой учебной дисциплины. Выбор номера варианта осуществляется согласно порядкового номера его фамилии в журнале академической группы. К выполнению домашней работы следует приступить только тогда, когда будет усвоена определенная часть теоретического курса, выполнены лабораторные работы по указанной теме.

При оформлении домашнего задания необходимо придерживаться следующих правил:

- работа выполняется в отдельной тонкой тетради аккуратно, разборчивым почерком, грамотно, без сокращений;
- на титульном листе указывается название дисциплины, фамилия, имя, студента, название факультета, курса, группы, номер варианта;
- к каждому заданию необходимо списать условие;
- выполнения всех заданий должны сопровождаться пояснениями;
- ответы должны быть достаточно полными, четкими; необходимо приводить весь ход решения, называть все соединения, указывать условия протекания процессов;
- при выполнении работы следует использовать рекомендованные учебные пособия;
- работы с низким уровнем грамотности и небрежным оформлением возвращаются для повторного написания;

– каждая последующая домашняя работа выдается обучающемуся только после выполнения предыдущей.

Получив проверенную домашнюю работу, следует исправить все ошибки и недочеты. При неудовлетворительной оценке работа должна быть исправлена с учетом высказанных замечаний и представлена к повторной проверке в указанные сроки. К сдаче зачета допускаются обучающиеся, которые выполнили все домашние задания. В случае невыполнения одной или более домашних работ на зачете перед получением билета обучающийся выполняет дополнительно задания из домашних работ и сдает зачет только при их правильном выполнении и наличие времени. В противном случае ставится оценка «неудовлетворительно».

Темы индивидуальных домашних заданий:

1. Химическая термодинамика и кинетика
2. Растворы. Теория электролитической диссоциации. Гидролиз
3. Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимические процессы

Методические рекомендации по самостоятельному изучению теоретических тем (составление конспекта)

Конспектирование – это связанное, сжатое и последовательное письменное изложение содержания прочитанного. В учебном процессе чаще используется конспектирование первоисточников.

Составление конспекта не является самоцелью, а выступает более эффективным средством его изучения. Согласно этому, при чтении монографии, статьи или других источников, обучающийся должен затрачивать много времени на продумывание прочитанного и меньшую часть времени на записывание прочитанного. Как уже указывалось выше, дословно записывать прочитанное не стоит. Его необходимо переработать для себя, разобраться в материале, а когда он понят, подробно его записать – составить конспект.

При работе с источником важно выделять из прочитанного главные мысли и кратко фиксировать основное их содержание, основные положения и выводы.

При работе над конспектом можно на полях отмечать свое отношение к конспектируемому материалу (согласие, несогласие, наиболее важная позиция, спорная позиция), свои суждения, оценки.

Тезисы позволяют аргументировать свои мысли по изучаемой теме, и представляет собой положение, кратко излагающее одну из основных мыслей, позиций автора в статье, разделе, теме. В основе тезисов лежит план, каждый вопрос которого развернут студентом с помощью двух-трех фраз, отражающих главную мысль определенной, логически завершенной части прочитанного. Умение выделить главное в тезисе изучаемого материала указывает на качество конспекта.

Методические рекомендации по подготовке к зачету

Зачет – итоговый этап учебного процесса, цель которого проверка полученных знаний и выявление умений применять их для решения практических задач. Подготовка к зачету и сам зачет является формой активизации и систематизации полученных знаний, их углубления и закрепления, а также представляет неотъемлемую часть самостоятельной работы обучающегося.

Залогом успешной сдачи экзамена является систематическое и добросовестное выполнение всех видов учебной деятельности, предусмотренных учебным планом и программой. К ним относятся:

1. Посещение и работа на лекциях.
2. Выполнение и защита лабораторных работ.
3. Активная работа на практических занятиях.
4. Выполнение самостоятельной работы.
5. Выполнение тестовых заданий текущего контроля.
6. Выполнение индивидуальных домашних заданий.

Подготовка к зачету начинается с первого занятия по дисциплине, на котором обучающиеся знакомятся с основными требованиями к текущей и итоговой аттестации, получают перечень экзаменационных вопросов. Лекции, практические и лабораторные занятия, проверочные работы

являются основными этапами подготовки к зачету, при этом обучающийся имеет возможность оценить уровень собственных знаний и своевременно восполнить имеющиеся пробелы.

Зная календарные сроки сдачи зачета, необходимо спланировать повторение учебного материала по дисциплине с учетом сложности и степени его усвоения. При подготовке следует использовать программу учебной дисциплины, лекционный материал, конспекты самостоятельно изученных вопросов, рекомендуемую учебную и справочную литературу. Перед экзаменом/зачетом необходимо посетить консультацию, на которой разбираются трудные и непонятные моменты учебного материала.

Сдача зачета связана с выполнением зачетного теста или собеседования по зачетным билетам. При выполнении работы запрещено пользование конспектами, шпаргалками, телефонами; при их наличии в ведомость выставляется оценка «не зачтено», студент удаляется с экзамена. Обучающемуся на зачете при себе необходимо иметь зачетную книжку и ручку.

Примерные вопросы к зачету

1. Понятие о материи. Химическая форма движения материи. Уровни организации вещества, изучаемые химией: атомы, молекулы, конденсированные системы. Моль – единица количества вещества.
2. Основные стехиометрические законы: закон сохранения и взаимосвязи массы и энергии; закон постоянства состава; закон кратных отношений; закон Авогадро; закон эквивалентов.
3. Эквивалент элемента, эквивалент сложного вещества, молярная масса эквивалента элемента и сложного вещества (оксида, гидроксида, кислоты, соли). Эквивалентный объем.
4. Экспериментальное обоснование представлений об атоме, как сложной системе. Открытие электрона. Радиоактивность. Модели атома Томсона и Резерфорда, их достоинства и недостатки.
5. Квантовая теория Планка. Корпускулярно-волновой дуализм излучения. Теория атома водорода по Бору. Достоинства и противоречия модели Бора.
6. Квантовая модель атома. Волновая природа электрона. Волны Де Бройля, принцип неопределенности Гейзенберга, уравнение Шредингера.
7. Атомные орбитали. Квантовые числа, как параметры, определяющие состояние электрона в атоме. Главное, орбитальное, магнитное квантовые числа. Физический смысл квантовых чисел. Спиновое квантовое число.
8. Заполнение атомных орбиталей в многоэлектронных атомах. Принципы заполнения орбиталей; принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Гунда, правила Клечковского. Электронные формулы атомов. Емкость энергетических уровней и подуровней.
9. Закон периодических свойств химических элементов. Закон Мозли. Периодическая система химических элементов. Связь положения элемента в периодической системе с электронным строением его атома. Особенности электронных конфигураций элементов главных и побочных подгрупп. Электронные семейства элементов.
10. Связь свойств химических элементов с его положением в периодической системе. Периодические изменения свойств химических элементов. Атомный радиус, ионизационный потенциал, сродство к электрону, электроотрицательность.
11. Химическая связь. Основные характеристики связи: длина связи, энергия связи, валентный угол. Типы химической связи. Ковалентная связь. Свойства ковалентной связи: полярность, поляризуемость, кратность, насыщенность, направленность. Валентность элементов. Гибридизация атомных орбиталей и форма многоатомных частиц.
12. Ионная связь. Свойства ионной связи. Сравнение свойств соединений с ковалентным и ионным типом химической связи. Металлическое состояние вещества. Металлическая связь. Причина электропроводности металлов.
13. Межмолекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) и агрегатные состояния вещества. Водородные связи. Влияние водородной связи на свойства веществ.
14. Энергетика химических процессов. Внутренняя энергия и энтальпия системы. Закон Гесса и

- его следствия. Теплота и работа. Энтальпия образования хим. соединений.
15. Энтропия. Изменение энтропии в различных процессах. Энергия Гиббса. Изменение потенциала Гиббса и направление химических процессов. Роль энтальпийного и энтропийного факторов в направленности процессов.
 16. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость химической реакции. Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Влияние фактора поверхности на скорость гетерогенной реакции.
 17. Тепловые эффекты химических реакций. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации. Влияние катализатора. Механизм гомогенного и гетерогенного катализа.
 18. Обратимые и необратимые химические реакции. Направление реакций и химическое равновесие. Константа равновесия. Факторы, влияющие на смещение химического равновесия (концентрация, давление, температура, катализатор). Принцип Ле Шателье.
 19. Состав и строение молекул воды. Ассоциация молекул воды. Физические свойства воды. Аномалии физических свойств воды. Химические свойства воды. Вода в природе. Промышленное и биологическое значение воды. Проблема чистой воды.
 20. Растворы. Классификация растворов по агрегатному состоянию и дисперсионности. Механизм процесса растворения. Сольватная теория Менделеева. Тепловые эффекты растворения веществ.
 21. Растворимость твердых веществ в воде. Коэффициент растворимости и его зависимость от температуры. Насыщенные растворы. Кристаллогидраты. Концентрация растворов (процентная, молярная, нормальная, моляльная). Растворимость газов. Зависимость растворимости газов от давления и температуры.
 22. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов. Законы Рауля и Вант-Гоффа. Осмотическое давление.
 23. Теория электролитической диссоциации. Диссоциация веществ с различным типом химической связи. Степень электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Факторы, влияющие на степень диссоциации.
 24. Диссоциация слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разбавления. Кислоты, основания и соли в свете теории электролитической диссоциации. Протолитическая теория кислот и оснований.
 25. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Кислотные и основные функции веществ.
 26. Равновесие в насыщенных растворах малорастворимых электролитов. Произведение растворимости. Условия образования и растворения осадков. Правило Бертолле.
 27. Гидролиз солей. Классификация солей по их отношению к воде. Изменение среды раствора в результате гидролиза. Степень гидролиза. Факторы, смещающие равновесие гидролиза.
 28. Коллоидные растворы, методы получения, свойства. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.
 29. Механизм окисления и восстановления. Типичные окислители и восстановители. Классификация окислительно-восстановительных процессов. Уравнения окислительно-восстановительных реакций.
 30. Получение электрического тока при химических реакциях. Гальванический элемент. Строение двойного электрического слоя. Возникновение скачка потенциала на границе металл-раствор.
 31. Водородный электрод сравнения. Стандартные электродные потенциалы. Уравнение Нернста. Электрохимический ряд напряжений металлов. Направленность окислительно-восстановительных процессов в растворах.
 32. Коррозия металлов. Виды коррозии. Методы защиты металлов от коррозии.
 33. Электролиз как окислительно-восстановительный процесс. Электролиз расплавов и растворов. Законы электролиза. Применение.

34. Комплексные соединения. Образование комплексных соединений. Строение координационных соединений: комплексообразователи, их координационные числа, лиганды, внешняя и внутренняя координационная сфера комплексов. Номенклатура. Диссоциация комплексных соединений. Константа нестойкости и устойчивость комплексных соединений.
35. Общая характеристика металлов. Положение в периодической системе и особенности электронного строения. Способы получения, физические и химические свойства. Применение.
36. Общая характеристика неметаллов. Положение в периодической системе и особенности электронного строения. Способы получения, физические и химические свойства. Применение.

Список литературы

а) основная литература

1. Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2011. – 496 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4034>.
2. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 752 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/50684>.
3. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2009. – 528 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4032>.

б) дополнительная литература

1. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 368 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/50685>.
2. Егоров, В.В. Бионеорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2017. – 412 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/95132>.
3. Общая химия. Теория и задачи [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.В. Коровин [и др.]. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 496 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/51723>.
4. Апарнев А.И. Общая химия. Сборник заданий с примерами решений [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.И. Апарнев, Л.И. Афолина. – Электрон. текстовые данные. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2013. – 119 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/44673.html>
5. Блинов, Л.Н. Сборник задач и упражнений по общей химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Л.Н. Блинов, И.Л. Перфилова, Т.В. Соколова. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2016. – 188 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/75504>.
6. Родина Т.А. Практикум по общей и неорганической химии [Текст] : учеб. пособие / Т. А. Родина, А. В. Иванов, В. И. Митрофанова ; АмГУ, ИФФ. – Благовещенск : Изд-во Амур. гос. ун-та, 2012. – 208 с. : табл. – Библиогр. : с. 207.