

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 15.03.04 – Автоматизация технологических процессов и производств

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

Составитель: Охотникова Г.Г.

Химия: сборник учебно-методических материалов для направления подготовки 15.03.04. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2017.- 56 с.

© Амурский государственный университет, 2017
© Кафедра химии и естествознания, 2017
©Охотникова Г.Г., составление

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	4
Краткое изложение теоретического материала	5
Методические рекомендации к лабораторным работам	47
Методические указания для самостоятельной работы	49

ВВЕДЕНИЕ

Целью освоения дисциплины «Химия» является ознакомление студентов с основами химии, развитие химического мышления, необходимого в решении вопросов технологического управления производством, формирование научного мировоззрения на основе изучения атомно-молекулярного уровня организации материи.

Задачи дисциплины:

- формирование современных научных представлений о веществе, как одном из видов материи, и механизме его превращений;
- ознакомление с ролью химических процессов в развитии Вселенной, природы Земли, в получении веществ с заданными свойствами, в том числе – на наноуровне;
- формирование представлений о различных химических системах, их составе и свойствах;
- изучение методов и способов проведения химических расчетов, техники лабораторного эксперимента;
- осознание значения химии в жизни современного общества, роли отечественных и зарубежных ученых в развитии химии.

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

- способностью использовать основные закономерности, действующие в процессе изготовления продукции требуемого качества, заданного количества при наименьших затратах общественного труда (ОПК-1);
- способностью проводить эксперименты по заданным методикам с обработкой и анализом их результатов, составлять описания выполненных исследований и подготавливать данные для разработки научных обзоров и публикаций (ПК-20)

В результате изучения дисциплины студент должен:

знать: химию элементов и основные закономерности протекания химических реакций (ОПК-1);

уметь: использовать основные элементарные методы химического исследования веществ и соединений (ПК-20);

владеть: основными методами теоретического и экспериментального исследования химических процессов и явлений, навыками обработки полученных результатов, методами поиска и обработки информации (ОПК-1, ПК-20)

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Теоретические основы химии

Химия – это наука, изучающая строение и свойства веществ и изменения, происходящие с веществами в процессе взаимодействия. Свойства веществ зависят от их элементного и молекулярного состава, структуры молекул, условий, в которых находится вещество в ходе химической реакции и уровня организации химического вещества.

Современные исследователи указывают, что при определении химии на первое место следует выносить тезис: *«химия – наука о превращениях веществ, а также о фундаментальных законах, которым подчиняются эти превращения»*.

В основе химии лежит двуединая проблема: получение веществ с заданными свойствами и выявление способов управления этими свойствами. Так как свойства веществ зависят от их элементного и молекулярного состава, структуры молекул, условий, в которых находится вещество в ходе химической реакции и уровня организации химического вещества, в истории развития химии можно выделить четыре этапа развития или четыре концептуальных уровня:

- учение о составе (XVII в.)
- структурная химия (середина XIX в.)
- учение о химических процессах (середина XX в.)
- эволюционная химия (после 1960 г.)

Под **химическим веществом** принято понимать совокупность ионов, атомов, молекул или радикалов определенного состава и строения, образующую однородную фазу. **Атом** – мельчайшая частица химического элемента, сохраняющие его химические свойства. **Молекула** – мельчайшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства. Для химических веществ характерны три агрегатных состояниях: газообразное, жидкое и твердое.

Количественными характеристиками вещества являются:

- **относительная атомная масса** (A_r , а.е.м.) – масса атома, выраженная в атомных единицах массы. Атомная единица массы составляет 1/12 часть массы нуклида ^{12}C ($1 \text{ а.е.м.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$);
- **относительная молекулярная масса** (M_r , а.е.м.) – масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы;
- **молярная масса** (M , г/моль) – масса одного моля вещества, то есть величина, равная отношению массы к количеству вещества. **Моль** (ν или n) – количество вещества, содержащее определенное число Авогадро (N_A) количество структурных единиц. $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$;
- **молярный объем** (V_M) – объем, занимаемый 1 моль газообразного вещества при нормальных условиях (н.у.): давлении 101,325 кПа (или 760 мм. рт. ст.) и температуре 0°C (273 K). Так как в 1 моль вещества содержится постоянное число частиц, то любое газообразное вещество при н.у. будет занимать одинаковый объем, равный 22,4 л (*следствие из закона Авогадро*). Таким образом $V_M = 22,4 \text{ л/моль}$.

Количество вещества, моль, часто используется при химических расчетах. Математически количество вещества можно выразить следующим образом:

$$\nu = m/M, \text{ моль};$$

$$\nu = V/V_M, \text{ моль};$$

$$\nu = N/N_A, \text{ моль};$$

где m , V , N – соответственно масса (г), объем (л) и количество структурных единиц вещества.

К основным химическим законам относятся:

- **закон сохранения массы:** *масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции* (М.В. Ломоносов, 1748 г.);
- **закон постоянства состава:** *любое химическое соединение имеет один и тот же количественный состав независимо от способа его получения* (Ж. Пруст, 1801 г.);
- **закон кратных отношений:** *если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящихся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа* (Д. Дальтон, 1803 г.);

- **закон объемных отношений:** объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа (Ж. Л. Гей-Люссак, 1808 г.)
- **закон Авогадро:** в равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число частиц (атомов и молекул) (А. Авогадро, 1811 г.).

Все многообразие простых и сложных веществ создают **химические элементы** – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Простым называется вещество, состоящее из атомов одного химического элемента. К простым веществам относятся такие газы как водород (H_2), кислород (O_2), азот (N_2), чистые металлы и неметаллы. Некоторые химические элементы существуют в нескольких аллотропных модификациях (например, углерод в виде графита и алмаза), которые различаются по физическим и химическим свойствам. Под **аллотропией** понимают существование химических элементов в двух или более молекулярных либо кристаллических формах.

Сложное вещество – вещество, состоящее из химически связанных атомов различных элементов (например, H_2O , $NaCl$, KOH , HNO_3). Особой разновидностью химических элементов являются **изотопы**, ядра атомов которых содержат одинаковое число протонов, но отличаются числом нейтронов (следовательно, имеют разную атомную массу). В большинстве случаев изотопы одного и того же химического элемента обладают одинаковыми химическими и почти одинаковыми физическими свойствами. Сложные вещества можно разделить по составу на 4 класса: оксиды, гидроксиды, кислоты и соли.

Оксидами называют соединения, состоящие из двух элементов, один из которых – кислород в степени окисления (-2): Na_2O , CaO , Al_2O_3 , N_2O_5 , CO_2 , SO_3 . Оксиды бывают несолеобразующие и солеобразующие. Несолеобразующие, или безразличные, оксиды не образуют гидратных соединений и солей: NO , CO , N_2O . Солеобразующие оксиды по функциональным признакам делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами. Основным оксидам соответствуют основания. Например, оксиду кальция CaO соответствует основание гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, оксиду кадмия CdO – гидроксид кадмия $Cd(OH)_2$. Основные оксиды образуют металлы в низкой степени окисления (+1, +2): щелочные и щелочноземельные металлы, медь, железо, марганец, никель, кобальт и др.

Кислотными называются оксиды, которые при взаимодействии с основаниями или основными оксидами образуют соли. Кислотным оксидам соответствуют кислоты. Например, оксиду хрома(VI) CrO_3 соответствует хромовая кислота H_2CrO_4 , оксиду кремния SiO_2 – кремневая кислота H_2SiO_3 . К кислотным относятся оксиды неметаллов и оксиды металлов в высокой степени окисления (+5, +6, +7): SiO_2 , CO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7 , V_2O_5 , CrO_3 и др.

Амфотерные оксиды проявляют свойства как кислотных, так и основных оксидов. Они взаимодействуют и с кислотами и с основаниями с образованием солей. Такие оксиды образуют некоторые металлы в степени окисления +2 (BeO , ZnO , SnO , PbO) и почти все металлы в степени окисления +3 и +4 (Al_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , Sb_2O_3).

Название оксидов образуется из слова «оксид» и русского названия химического элемента в родительном падеже. Для элементов с переменной степенью окисления после названия соединения указывают ее значение римскими цифрами в круглых скобках. Например, P_2O_5 – оксид фосфора(V), MnO – оксид марганца(II), MnO_2 – оксид марганца(IV). Если элемент проявляет только одну степень окисления, то ее значение можно не указывать. Например, CaO – оксид кальция.

Гидроксиды – это сложные вещества, в состав которых входят гидроксогруппы OH . По функциональным признакам гидроксиды делят на основные, кислотные и амфотерные.

Основные гидроксиды – основания – это вещества, которые при диссоциации в водных растворах образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы OH^- . Основания подразделяются на растворимые и нерастворимые. Растворимые в воде основания называют щелочами. К щелочам относятся гидроксиды щелочных металлов – $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$ и щелочноземельных металлов – $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$. Гидроксиды остальных металлов в воде нерастворимы: $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_2$ и др. Кроме того, основания различаются по

кислотности. Кислотность основания определяется числом гидроксогрупп в его молекуле. Так, NaOH, KOH – однокислотные основания; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – двухкислотные основания; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – трехкислотное основание.

Кислотные гидроксиды – $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, $\text{NO}_2(\text{OH})$, $\text{MnO}_3(\text{OH})$, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ – проявляют свойства кислот. Их названия образуются по правилам, установленным для кислот.

Амфотерные гидроксиды проявляют как основные, так и кислотные свойства. Они соответствуют амфотерным оксидам. Амфотерные гидроксиды ведут себя как основания при взаимодействии с кислотами с образованием солей.

Кислоты – это сложные вещества, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов образуют только катионы водорода H^+ . Анионами в составе кислот являются кислотные остатки. По наличию кислорода в своем составе кислоты делятся на бескислородные (например, HBr, H_2S) и кислородсодержащие (H_3PO_4 , HNO_3). Число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла, определяет ее основность. По этому признаку различают одноосновные кислоты – HCl, HNO_3 , HMnO_4 ; двухосновные кислоты – H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2S ; трехосновные кислоты – H_3PO_4 и т.д.

Названия кислот и кислотных остатков приведены в таблице.

Формула кислоты	Название кислоты	Название кислотного остатка
HF^{-1}	фтороводородная	фторид
HCl^{-1}	хлороводородная	хлорид
HI^{-1}	иодоводородная	иодид
HBr^{-1}	бромоводородная	бромид
H_2S^{-2}	сероводородная	сульфид
HCN^{-1}	циановодородная	цианид
$\text{H}_2\text{Si}^{+4}\text{O}_3$	кремниевая	силикат
$\text{H}_2\text{C}^{+4}\text{O}_3$	угольная	карбонат
$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$	серная	сульфат
$\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$	сернистая	сульфит
HN^{+5}O_3	азотная	нитрат
HN^{+3}O_2	азотистая	нитрит
$\text{H}_3\text{As}^{+5}\text{O}_4$	мышьяковая	арсенат
$\text{H}_3\text{As}^{+3}\text{O}_3$	мышьяковистая	арсенит
$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$	хлорная	перхлорат
$\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$	хлорноватая	хлорат
$\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$	хлористая	хлорит
HCl^{+1}O	хлорноватистая	гипохлорит
$\text{HMn}^{+7}\text{O}_4$	марганцовая	перманганат
$\text{H}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$	марганцовистая	манганат
$\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$	ортофосфорная	фосфат
HP^{+5}O_3	метафосфорная	метафосфат
$\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$	фосфористая	фосфит
$\text{H}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$	хромовая	хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$	двуххромовая	дихромат

Соли – это сложные вещества, состоящие из катионов металла и анионов кислотного остатка. Их можно рассматривать как продукты замещения ионов водорода в молекулах кислоты ионами металла или как продукты замещения гидроксогрупп в молекуле основания кислотными остатками. По составу различают средние соли, кислые и основные. *Средние* соли образуются при полном замещении ионов водорода в молекуле кислоты ионами металла. Названия средних солей образуются из названия кислотного остатка (см. таблицу) и русского названия металла в родительном падеже. В случае, если металл может входить в состав соли в различной степени окисления, степень окисления указывают в круглых скобках римскими цифрами. Например, CuSO_4 – сульфат меди(II), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат железа(II).

При неполном замещении ионов водорода в составе кислоты на ионы металла, образуются *кислые соли*. Они содержат в своем составе, кроме катионов металла катионы водорода. Кислые соли образуют только многоосновные кислоты.

Названия кислых солей образуются аналогично названиям средних солей. Но к названию кислотного остатка добавляется приставка «гидро-», указывающая на наличие незамещенных катионов водорода, число которых обозначают греческими числительными (ди-, три- и т.д.). Например, $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$ – гидросульфат меди, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия.

При неполном замещении гидроксогрупп в молекуле основания кислотными остатками образуются *основные соли*. Они содержат в своем составе одну или несколько гидроксогрупп. Основные соли могут образовывать только многокислотные основания. Названия основных солей образуются аналогично названиям средних солей. Но к названию катиона металла добавляется приставка «гидроксо-», указывающая на наличие незамещенных гидроксогрупп, число которых обозначают греческими числительными (ди-, три- и т.д.). Например, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – сульфат гидроксомеди, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – нитрат дигидроксоалюминия.

Строение вещества

Согласно квантово-механическим представлениям состояние каждого элемента в атоме определяется значениями четырех квантовых чисел n , l , m_l , m_s .

Главное квантовое число n характеризует уровень энергии электрона в атоме и принимает целочисленные значения: 1, 2, 3, ..., (n).

Орбитальное квантовое число l характеризует энергию электрона на подуровне и определяет форму электронного облака (рис.1). Принимает значения: 0, 1, 2, 3, ..., ($n - 1$).

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию электронного облака в пространстве и принимает значение в зависимости от значения l : $-l, ..., 0, ..., +l$, всего $(2l+1)$ значений при данном значении орбитального квантового числа l .

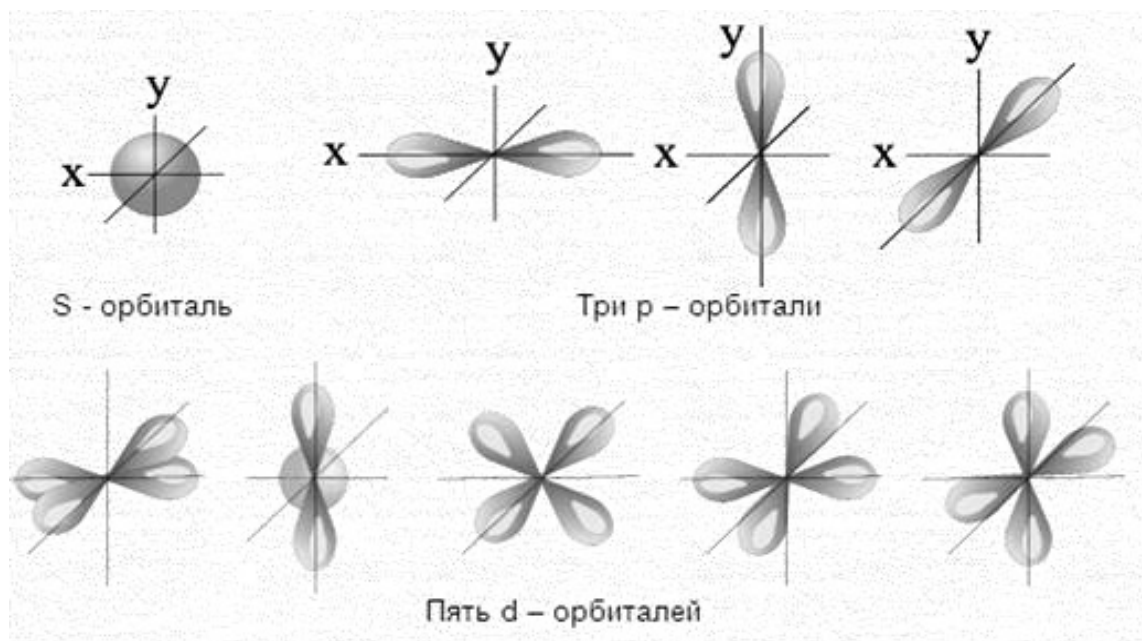


Рис. 1. Формы атомных орбиталей

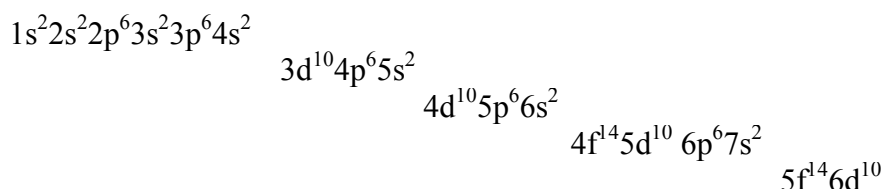
Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный момент вращения электрона и принимает значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Максимальное число электронов на энергетическом уровне $2n^2$ (n – главное квантовое число), на подуровне – $2 \cdot (2l+1)$, где l – орбитальное квантовое число.

Положение электрона в атоме подчиняется ряду принципов. Согласно **принципу Паули**, в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковое значение всех четырех квантовых чисел.

Одиночные электроны данного подуровня имеют одинаковые знаки спиновых квантовых чисел, т.е. такие электроны занимают наибольшее количество свободных атомных орбиталей (**правило Хунда**).

Заполнение электронами атомных орбиталей происходит в соответствии с постепенным увеличением значения суммы главного и орбитального квантовых чисел n и l (**правила Клечковско-го**):



Атомы элементов характеризуются атомным радиусом (R , нм), энергией ионизации (I , эВ), сродством к электрону (E , кДж/моль), относительной электроотрицательностью (ОЭО). Эти свойства периодически изменяются, что обусловлено закономерным повторением электронной конфигурации атомов с последовательным увеличением заряда ядра.

Одной из важнейших задач химии является изучение свойств элементов и выявление общих химических закономерностей их химического взаимодействия между собой. Самое крупное научное обобщение в этой области – **периодический закон Д.И. Менделеева**, который в современной формулировке представлен следующим образом: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины положительного заряда ядер их атомов*.

Периодический закон является основой систематики химических элементов. Исследования показывают, что периодичность изменения свойств элементов зависит от периодически повторяющейся сходной структуры электронной оболочки их атомов. Химические и некоторые физические свойства зависят от структуры электронной оболочки, особенно от ее наружных слоев. Это объясняется тем, что периодичность присуща не только внешним слоям, но и всей электронной оболочке атомов.

Под **орбитальным радиусом** понимают теоретически рассчитанное положение главного максимума плотности электронных облаков. С ростом заряда ядра орбитальные радиусы в целом уменьшаются, поэтому изменение атомных и ионных радиусов носит периодический характер. В периодах, по мере увеличения заряда ядра атомные и ионные радиусы уменьшаются. Наибольшее уменьшение наблюдается у элементов малых периодов. Это объясняется тем, что у данных элементов происходит заполнение внешнего электронного слоя. В больших периодах в пределах семейств d - и f -элементов наблюдается более плавное уменьшение радиусов. В подгруппах элементов радиусы атомов и однотипных ионов увеличиваются.

Количественной характеристикой восстановительной способности атомов является **энергия ионизации** – энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома. Если эта величина отнесена к заряду электрона, она называется потенциалом ионизации (напряжение электрического поля, достаточное для отрыва электрона, В). **Энергия сродства к электрону** является количественной характеристикой окислительной способности атомов. Это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому. Величина энергии сродства значительно меньше, чем величина энергии ионизации тех же атомов.

И энергия ионизации, и энергия сродства к электрону изменяются в зависимости от изменения величины заряда ядра атома: с увеличением заряда в каждом периоде происходит увеличение энергии ионизации от щелочных металлов к инертным газам. В группах изменение энергии сложнее: в главных подгруппах увеличение радиуса сверху вниз более существенно, чем увеличение заряда ядер, поэтому энергия ионизации сверху вниз уменьшается. В побочных подгруппах такого

преобладания не наблюдается, поэтому энергия ионизации изменяется не столь явно. Исследования показывают, что восстановительная способность атомов изменяется в широких пределах и в той или иной степени присуща всем атомам, тогда как окислительной способностью обладают только некоторые элементы (окислительная способность отсутствует у элементов I, II, III и VIII групп главных подгрупп и у всех побочных).

Электроотрицательность позволяет оценить способность атомов данного элемента оттягивать на себя электронную плотность по сравнению с другими элементами в данном соединении. Общая тенденция роста электроотрицательности наблюдается в периодах слева направо. В подгруппах сверху вниз значение электроотрицательности уменьшается.

Под **химической связью** понимают различные виды взаимодействий, с помощью которых реализуется устойчивое существование двух- и многоатомных соединений: молекул, ионов, кристаллических веществ, и т.п.

Основными чертами химической связи являются:

- Снижение общей энергии двух- или многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией изолированных частиц, образующих данную систему.
- Перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов, сближенных на расстояние связи.

Природа химической связи обусловлена взаимодействием положительно заряженного ядра с отрицательно заряженными электронами, а также электронов друг с другом.

Химическая связь может быть ионной, ковалентной (полярной и неполярной), металлической. Помимо этого, между молекулами в химическом соединении могут возникать более слабые взаимодействия: водородная связь и вандерваальсовы силы (межмолекулярные взаимодействия). Самой распространенной в природе является ковалентная связь. Большинство органических и неорганических соединений образуются благодаря образованию между атомами **ковалентной связи**. Ковалентная связь возникает между атомами неметаллов.

В результате образования ковалентной химической связи атомы могут приобретать электронную конфигурацию, соответствующую благородным газам, которые (за исключением гелия) имеют на внешней оболочке восемь электронов – октет. Стремление к созданию такой устойчивой электронной конфигурации называется **правилом октета**. Это правило справедливо и для ионной, и для ковалентной связи. Поскольку при образовании связи происходит понижение общей энергии системы, можно сделать вывод о том, что часть энергии выделяется. Такая энергия, выделившаяся при образовании одной связи, называется **энергией связи** ($E_{св}$, кДж). Для многоатомных соединений с одинаковыми связями энергия одной связи равна отношению энергии образования молекулы к количеству связей в этой молекуле. Чем выше энергия связи, тем устойчивее образованная молекула. Другой важной характеристикой является **длина связи** ($l_{св}$) – расстояние между ядрами атомов, образующих молекулу. По длине химической связи можно косвенно судить о такой важной ее характеристике как прочность. Чем ближе располагаются взаимодействующие атомы, тем полнее перекрываются их атомные орбитали. Следовательно, химическая связь тем прочнее, чем меньше ее длина. Энергия связи также зависит от степени перекрывания электронных оболочек и их размеров. Чем меньше длина связи, тем устойчивее молекула (тем больше $E_{св}$).

Химическая связь осуществляется в основном так называемыми валентными электронами. Для *s*- и *p*-элементов это электроны внешнего уровня, для *d*-элементов – *s*-электроны внешнего уровня и *d*-электроны предвнешнего уровня.

Химическая связь образуется только в том случае, если при сближении двух атомов полная энергия системы понижается.

Для описания химической связи широко используются 2 подхода: теория валентных связей (ТВС) и теория молекулярных орбиталей. Основателями ТВС являются В. Гейтлер и Ф. Лондон (1927 г.). Распространение метода Гейтлера – Лондона на многоатомные молекулы привело к созданию метода валентных связей (МВС), который разработали в 1928–1931 гг. Л. Полинг и Д. Слейтер.

Метод валентных связей основан на двух идеях:

1. химическая ковалентная связь возникает в результате спаривания электронов с противоположными спинами, принадлежащих разным атомам. Образующаяся связь является двухцентровой;

2. при образовании молекулы электронная структура составляющих ее атомов, в основном, сохраняется, а все химические связи в молекуле могут быть представлены набором фиксированных (локализованных) двухцентровых двухэлектронных связей. Такая связь в схемах изображается короткой линией. В целом же электронная структура молекулы выглядит как набор различных валентных схем (второе название метода – метод локализованных пар).

Если ковалентная связь образована одной общей электронной парой, то такая связь называется **одинарной**. Если между атомами возникает две или три общих электронных пары, то такие ковалентные связи называются **двойными** или **тройными**. Общее их название – **кратные связи**.

Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химической связи, могут изображаться точками (формула Льюиса), а связи – черточками.

Молекула	HJ	C ₂ H ₄	N ₂
Связь	H – J	$ \begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	N ≡ N
Формула			
Льюиса	H : J	$ \begin{array}{c} \text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H} \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	: N :: N :
Название	Простая	Двойная	Тройная

Для простых веществ можно изображать химическую связь с помощью квантовых ячеек:

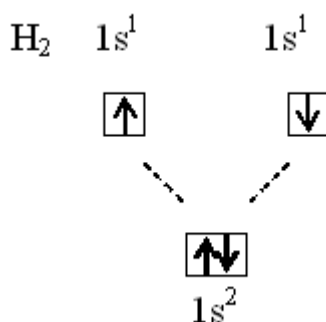
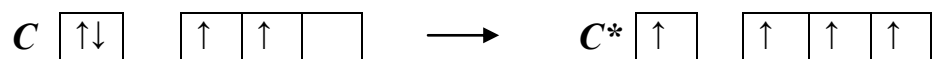


Схема показывает, что молекулярный энергетический уровень ниже исходных атомных уровней, следовательно, молекулярное состояние более устойчиво.

Существует два механизма образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный. При реализации **обменного механизма** общая электронная пара образуется за счет неспаренных электронов атомов, находящихся в невозбужденном состоянии. Пример образования такой пары электронов для молекулы водорода приведен выше. В возбужденном состоянии атомы также могут образовывать ковалентные связи. Например, атом углерода в основном состоянии имеет следующее электронное строение: $1s^2 2s^2 2p^2$. При переходе в возбужденное состояние (C^*)

$2s^2$ -электроны распариваются, и один $2s$ -электрон переходит на $3p$ -подуровень ($2s^1 2p^3$). Такой переход можно представить схемой:

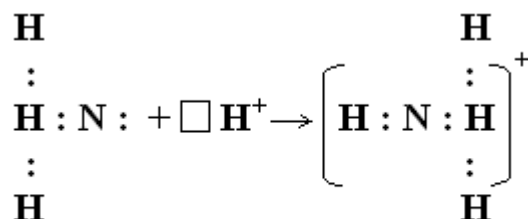
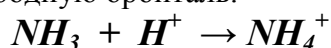


Следовательно, становится возможным образование 4-х ковалентных химических связей, причем выделенная при образовании ковалентной химической связи энергия больше энергии, затраченной на возбуждение атома. Это и делает возможным подобный переход электронов с одной оболочки на другую.

Если для перевода атома в возбужденное состояние необходимо больше энергии, чем высвобождается при образовании связи, то переход атома в возбужденное состояние не реализуется, поскольку он энергетически не выгоден.

Ковалентная химическая связь может возникать не только за счет обобществления электронов двух различных атомов, но и по **донорно-акцепторному механизму**. В этом случае атом/ион, обладающий избытком электронной плотности в виде неподеленной электронной пары, выступает в качестве донора, а атом/ион, имеющий свободную орбиталь – в роли акцептора.

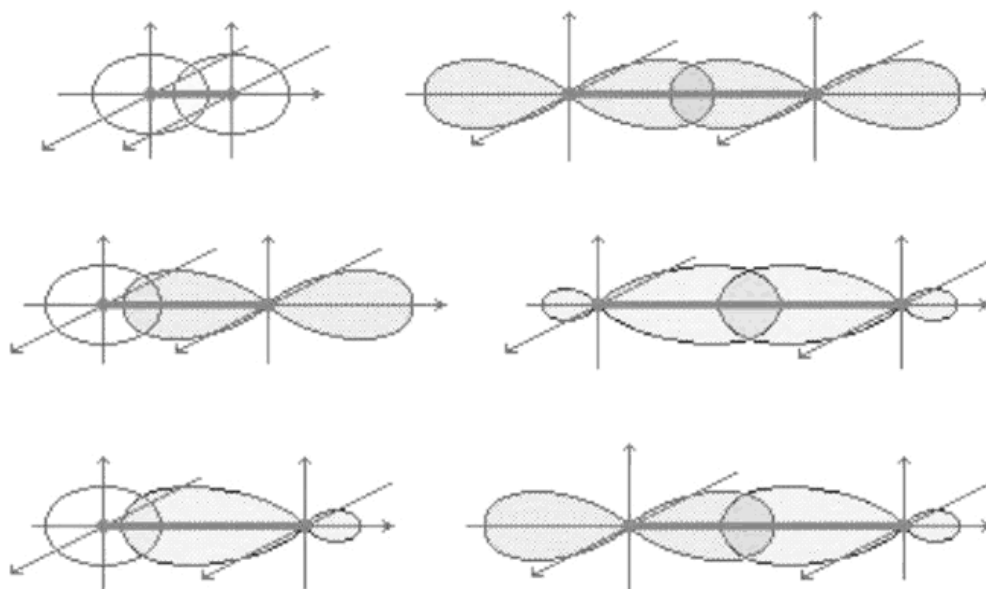
Рассмотрим образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму на примере молекулярного иона аммония NH_4^+ . Ион аммония образуется при взаимодействии молекулы аммиака и иона водорода H^+ . Молекула аммиака NH_3 образована по обменному механизму и имеет неподеленную электронную пару у атома азота. Ион водорода выступает в роли акцептора, предоставляя для образования связи свободную орбиталь.



Ковалентной химической связи присущи такие свойства как **насыщаемость** и **направленность**. Атомные орбитали пространственно ориентированы, следовательно, перекрывание электронных облаков происходит по определенным направлениям. Это и обуславливает направленность ковалентной связи. Количественно направленность выражается в виде **валентных углов** между направлениями химической связи в молекулах и твердых телах. В зависимости от способа перекрывания и симметрии образующегося облака различают сигма- (σ –), пи- (π –) и дельта- (δ –) связи. Сигма-связь (рис. 2) образуется при перекрывании электронных облаков вдоль линии соединения атомов, причем максимальное перекрывание облаков происходит вдоль линии, соединяющей центры атомов. При перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии соединения атомов образуется пи-связь. Дельта-связь возникает при перекрывании d -электронных облаков всеми четырьмя лепестками одновременно.

Пространственную конфигурацию молекул определяет пространственное расположение сигма-связей. Различия в пространственной конфигурации молекул объясняются рядом теорий, одной из которых является **теория гибридизации**.

Как физический процесс гибридизация не существует, но представляет удобную модель наглядного описания молекул. Гибридная орбиталь возникает за счет комбинации нескольких атомных орбиталей s и p . Она больше вытянута по одну сторону ядра, чем по другую, т.е. электронная плотность сконцентрирована в ней по одну сторону в большей степени. Поэтому химическая связь, образованная с участием электрона гибридной орбитали должна быть более прочной.

Рис. 2. Образование σ – связи

Характер гибридизации валентных орбиталей центрального атома и их пространственное расположение определяют пространственную конфигурацию молекулы (рис. 3). Насыщаемость ковалентной связи вызывается ограничением числа электронов, находящихся на внешних оболочках, которые могут участвовать в образовании ковалентной связи.

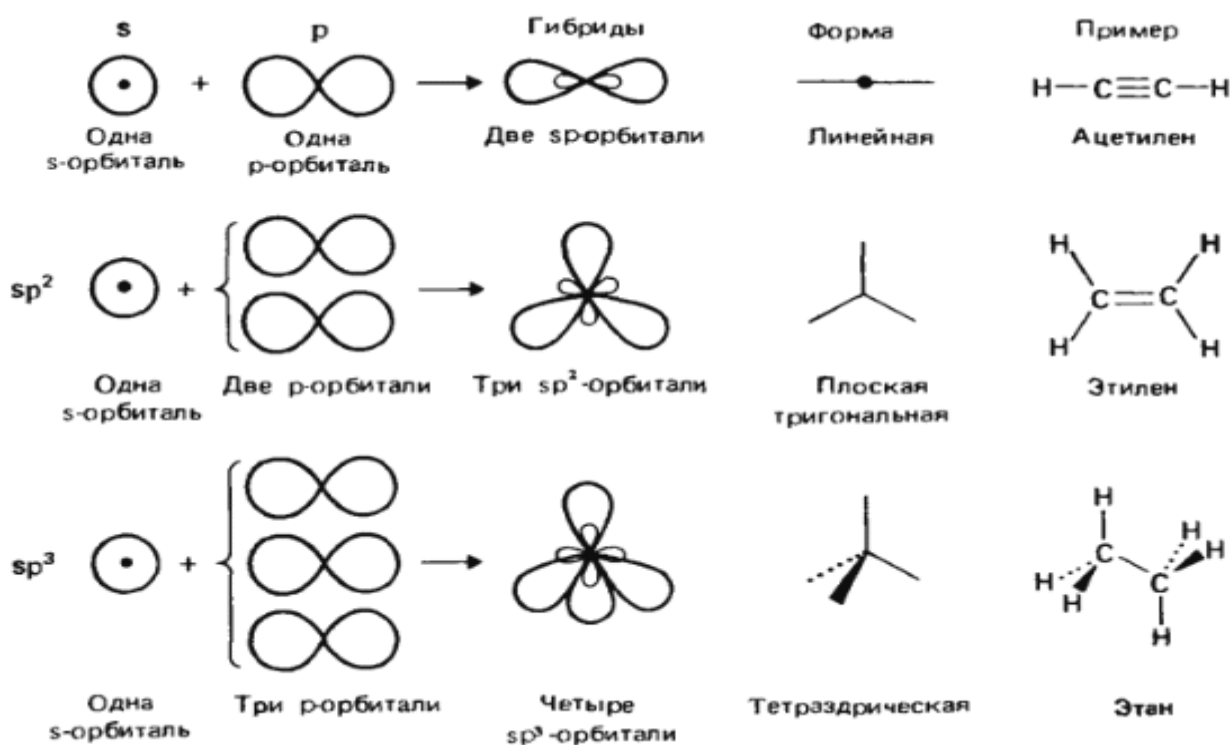


Рис.3. Процессы гибридизации

В двухатомных молекулах простых веществ (H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 и т.д.) электронные пары, образующие ковалентные связи, в равной степени принадлежат обоим атомам, то есть общая электронная пара (пары) равномерно распределяется между ними. Следовательно, можно сказать, что общая электронная пара равноудалена от атомных ядер. Такая связь называется **ковалентной неполярной связью**.

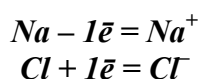
Если ковалентная связь образована различными атомами (HF, H₂O, HCl, H₂S), то один из атомов притягивает общую электронную пару сильнее, смещая ее в свою сторону. Симметрия распределения зарядов нарушается, и связь становится **полярной**. Критерием способности атома притягивать электрон может служить электроотрицательность. Чем выше ЭО у одного из образующих связь атомов, тем более вероятно смещение электронной пары в сторону ядра данного атома. Разность ЭО атомов характеризует полярность связи. Мерой полярности связи является ее дипольный момент (μ), равный произведению эффективного заряда (q) на длину связи (l_{cv}):

$$\mu = q \cdot l_{cv}$$

С увеличением разности электроотрицательностей атомов, образующих молекулу, дипольный момент возрастает. Если эффективный заряд стремится к 1, то связь можно считать ионной. Но даже для ионной связи $q < 1$, поэтому любая ионная связь имеет долю ковалентности. В большинстве случаев химическая связь сочетает свойства ковалентной и ионной связи, поэтому ее можно считать ковалентной химической связью с долей ионной связи, которая характеризуется эффективным зарядом, возрастающим с увеличением разности ЭО.

Помимо начального распределения электронной плотности для определения реакционной способности молекулы необходимо учитывать и ее способность становиться полярной под действием внешнего электрического поля, т.е. **поляризуемость**. Под действием внешнего поля или при действии на молекулу других молекул может произойти полный разрыв связи. При этом общая электронная пара (пары) перейдет к одному из атомов, и образуются два иона: положительный и отрицательный. Такой разрыв связи называется **гетеролитическим**. Он отличается от разрушения связи, происходящего при распаде молекулы на атом и радикал (**гомолитический** разрыв).

В отличие от ковалентных, соединения с ионным типом химической связи менее распространены. Ионная связь возникает между элементами, сильно различающимися по электроотрицательности, например, между типичными металлами и типичными неметаллами. Вследствие значительной электроотрицательности атомов неметаллов, электронная плотность в пределе полностью смещается к более электроотрицательному атому, так что силы, действующие на частицы, можно считать чисто электростатическими:



Ионная связь – это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами. Поэтому для соединений данного типа характерны ионные кристаллы, в которых катионы и анионы располагаются упорядоченно в узлах кристаллической решетки.

В отличие от ковалентной связи, ионная связь не обладает направленностью и насыщенностью. **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.

Основы химической термодинамики

Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики к изучению химических явлений. Развитие термохимии связано с работами русского ученого Г.И. Гесса. В 1841 г. им сформулирован закон, названный впоследствии **законом Гесса**: «Тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий». Для определения тепловых эффектов химических реакций используют закон Гесса и следствия из него. Для управления химическими процессами необходимо знать критерии самопроизвольных процессов и их движущие силы. Одной из таких сил является изменение энтальпии системы, другой – изменение ее энтропии.

Функция, объединяющая оба фактора, называется изобарно-изотермическим потенциалом, или энергией Гиббса.

Энергетика химических реакций базируется на законе сохранения энергии (**1 начало термодинамики**): *теплота Q , подведенная к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU и на совершение работы W над внешней средой:*

$$Q = \Delta U + W$$

Если единственным видом работы, совершаемой системой, является работа расширения, то при изобарном процессе:

$$W = p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Важную роль в химической термодинамике играет величина, называемая энтальпией химической реакции. **Энтальпия** (H , кДж) – термодинамическая функция состояния системы, связанная с внутренней энергией соотношением:

$$H = U + pV$$

Изменение энтальпии ΔH равно тепловому эффекту реакции в изобарном процессе, если единственным видом работы является работа расширения газа:

- если $\Delta H < 0$, процесс экзотермический;
- если $\Delta H > 0$, процесс эндотермический.

Уравнения реакций, в которых указаны тепловой эффект и условия протекания ΔH°_{298} , агрегатные состояния или аллотропические модификации веществ, называют термохимическими уравнениями:



В основе расчета тепловых балансов реакций лежит одно из следствий из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакций:*

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_i \nu_i' \Delta_f H^\circ_{298} - \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_{298}$$

где $\Delta_r H^\circ_{298}$ – изменение энтальпии реакции; приведенное к стандартным условиям;

ν_i' , ν_i – количество исходных веществ и продуктов реакции;

$\Delta_f H^\circ_{298}$ – энтальпия образования одного моля данного вещества из простых веществ, находящихся в стандартных условиях;

Для условной реакции $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta_r H^\circ = [c\Delta_f H^\circ_{298}(C) + d\Delta_f H^\circ_{298}(D)] - [a\Delta_f H^\circ_{298}(A) + b\Delta_f H^\circ_{298}(B)]$$

Стандартная теплота образования $\Delta_f H^\circ_{298}$ – это тепловой эффект образования одного моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях состояний.

Стандартные теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях $T = 298 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$.

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{С}_{\text{графит}}) = 0$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{С}_{\text{алмаз}}) = 1,897 \text{ кДж/моль}$$

Стандартные теплоты образования различных веществ указаны в таблицах термодинамических констант.

Энтропия (S , Дж/(К·моль)) – термодинамическая функция, количественно характеризующая вероятность того или иного состояния вещества или системы.

$$S = k \cdot \ln W, \quad \text{Дж/(К·моль)}$$

где S – энтропия;

k – постоянная Больцмана;

W – термодинамическая вероятность.

Термодинамическая вероятность – число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние. Энтропия является мерой неупорядоченности системы. Изменение энтропии в системе рассчитывается также по следствию из закона Гесса:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i S_{298}^{\circ} - \sum_i \nu_i S_{298}^{\circ}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \left(\frac{W_2}{W_1} \right)$$

Значения стандартных энтропий веществ (S_{298}°) приводятся в таблицах термодинамических величин.

В изолированной системе необратимые процессы самопроизвольно протекают с возрастанием энтропии (II начало термодинамики).

Изменение энтропии происходит и в физических процессах, связанных с изменением агрегатного состояния. При переходе *твердое вещество* → *жидкость* → *газ (пар)* энтропия возрастает. Обратный переход характеризуется снижением энтропии.

Критерием самопроизвольного протекания реакций, учитывающим энтропийный и энтальпийный факторы, является **энергия Гиббса** (G , кДж/моль).

Изменение энергии Гиббса, ΔG , рассчитывают как сумму стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \sum_j \nu_j \Delta_f G_T^{\circ} - \sum_j \nu_j \Delta_f G_T^{\circ}$$

или

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_T^{\circ} - T \Delta_r S_T^{\circ}$$

В замкнутой системе при изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают реакции с уменьшением энергии Гиббса ($\Delta_r G_T^{\circ} < 0$). Химическая реакция неосуществима, если энергии Гиббса в системе возрастает ($\Delta_r G_T^{\circ} > 0$).

Величина $\Delta_r G_T^{\circ}$ зависит от характера реакции (значений $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ и $\Delta_r S_{298}^{\circ}$) и от температуры. В состоянии термодинамического равновесия $\Delta_r G^{\circ} = 0$, т.е. $\Delta_r H_T^{\circ} = T \Delta_r S_T^{\circ}$

Температура, характеризующая состояние химического равновесия и полученная из условия $\Delta_r G_T^{\circ} = 0$, называется равновесной температурой (T_p , К) или температурой начала реакции, хотя нередко характеризует окончание процесса.

$$T_p = \frac{\Delta_r H_T^{\circ}}{\Delta_r S_T^{\circ}}$$

Изменение энергии Гиббса определяет направленность химических реакций:

а) $\Delta_r H_T^{\circ} < 0$; $\Delta_r S_T^{\circ} > 0$; $\Delta_r G_T^{\circ} < 0$ при всех значениях температуры: процесс термодинамически возможен при любой температуре;

б) $\Delta_r H_T^{\circ} < 0$; $\Delta_r S_T^{\circ} < 0$; в этом случае $\Delta_r G_T^{\circ} < 0$ при $T_p < \frac{\Delta_r H_T^{\circ}}{\Delta_r S_T^{\circ}}$, т.е. реакция термодинамически возможна при сравнительно низкотемпературном режиме;

в) $\Delta_r H_T^{\circ} < 0$; $\Delta_r S_T^{\circ} > 0$, тогда $\Delta_r G_T^{\circ} < 0$ при $T_p > \frac{\Delta_r H_T^{\circ}}{\Delta_r S_T^{\circ}}$, следовательно процесс термодинамически возможен при сравнительно высокотемпературном режиме;

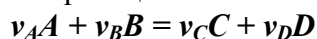
г) $\Delta_r H_T^\circ > 0$; $\Delta_r S_T^\circ < 0$ – оба фактора действуют в неблагоприятном направлении, реакция термодинамически невозможна при любых значениях температуры.

Химическая кинетика и равновесие

Химическая кинетика изучает химическое превращение веществ как процесс, протекающий во времени, и закономерности, определяющие механизм, направление и скорость этого процесса. Таким образом, предметом исследования химической кинетики являются химические реакции. Поскольку химические реакции протекают с различными скоростями, именно со скоростью химических реакций связаны представления о превращении веществ, а также экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах. При производстве того или иного химического соединения от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта, энергозатраты.

К основным задачам химической кинетики относятся: изучение закономерностей протекания химических реакций во времени; установление эмпирических закономерностей между скоростью химической реакции и условиями ее проведения; определение факторов, влияющих на скорость химической реакции.

Под **химической реакцией** понимают превращение исходных веществ в другие вещества, в процессе которого изменяется их химическое строение. Вещества, вступающие в реакцию, называют **реагентами** (исходными веществами), а вещества, образующиеся в результате реакции – **продуктами**. Реагенты взаимодействуют друг с другом в определенных соотношениях. Уравнение, устанавливающее количественные соотношения между реагентами и продуктами, называют стехиометрическим уравнением химической реакции:



где ν_A , ν_B , ν_C , ν_D – стехиометрические коэффициенты.

При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (гомогенные реакции) и реакции, протекающие в гетерогенной системе (гетерогенные реакции).

Системой в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ. При этом системе противостоит **внешняя среда** – вещество, окружающее систему. Обычно система физически ограничена от среды. Система может быть гомо- или гетерогенной. **Гомогенной** называется система, состоящая из одной фазы, **гетерогенной** – система, состоящая из нескольких фаз. **Фазой** называется часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно.

В химической кинетике система может быть замкнутой, либо открытой. В **замкнутой системе** протекает химическая реакция, отсутствует обмен реагентами и продуктами с окружающей средой, но сохраняется теплообмен. **Открытая система** предполагает проведение химического процесса в условиях материального обмена с внешней средой.

Скорость реакции определяется изменением молярной концентрации одного из реагирующих веществ:

$$v = \pm [(C_2 - C_1) / (t_2 - t_1)] = \pm (\Delta C / \Delta t)$$

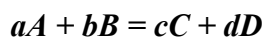
где C_1 и C_2 – молярные концентрации веществ в моменты времени t_1 и t_2 , соответственно (знак (+) ставится в том случае, когда скорость определяется по продукту реакции, знак (–) – по исходному веществу).

В ходе химических реакций происходит столкновение молекул реагирующих веществ, поэтому скорость реакции определяется количеством столкновений и вероятностью того, что они приведут к превращению. Число столкновений определяется концентрациями реагирующих веществ, а вероятность реакции – энергией взаимодействующих молекул. К важнейшим факторам, определяющим скорость реакции, относятся следующие параметры: концентрация, температура, природа реагирующих веществ, катализаторы.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции определяется на основании экспериментально установленного основного закона химической кинетики, сформу-

лированного норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г. Этот закон называют **законом действия масс**: скорость гомогенной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов.

Для условной реакции:



закон действия масс будет выглядеть следующим образом:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

где k – константа скорости реакции;

C_A^a , C_B^b – концентрации реагирующих веществ А и В с учетом стехиометрических коэффициентов (а и b).

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от значения концентраций реагентов. Физический смысл константы скорости заключается в том, что она равна скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ. Уравнение, связывающее скорость химической реакции с концентрацией является **кинетическим уравнением** данной реакции.

Для большинства химических реакций характерно увеличение их скорости с ростом температуры. Это обусловлено тем, что температура есть мера кинетической энергии теплового движения молекул, и, следовательно, увеличения частоты столкновений между молекулами. Зависимость скорости реакции от температуры принято характеризовать **температурным коэффициентом** скорости реакции (γ) – числом, показывающим во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры на 10°C . Такая зависимость называется **правилом Вант-Гоффа** и математически выглядит следующим образом:

$$v_{t2} = v_{t1} \cdot \gamma^{(t2-t1)/10},$$

где v_{t2} и v_{t1} – скорости реакции при температурах t_2 и t_1 , соответственно.

Правило Вант-Гоффа применимо только в узком интервале температур и используется для ориентировочных расчетов влияния температуры на скорость реакции.

Более точно характеризует влияние температуры на скорость реакции уравнение Аррениуса:

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

где A – постоянная, зависящая от природы реагирующих веществ (**предэкспонента**);

R – универсальная газовая постоянная [$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$];

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

Таким образом, появляется еще один параметр, влияющий на скорость химической реакции – **энергия активации** (E_a , $\text{кДж}/\text{моль}$) Превращение исходных веществ в продукты реакции, как правило, связано с преодолением потенциального барьера, называемого энергией активации химической реакции. Наличие этого барьера обусловлено тем, что каждая частица является энергетически устойчивым образованием. Перестройка частиц в ходе реакции требует разрыва / ослабления отдельных химических связей, для чего необходимы затраты энергии. В химических превращениях участвуют только частицы, энергия которых больше энергии активации для данной реакции. Такие частицы называются **активными**. Активация молекул происходит только за счет тепловой энергии. Энергия активации определяется опытным путем. Для различных реакций она различна. Величина E_a – фактор, посредством которого определяется воздействие природы реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Если энергия активации мала ($E_a < 40 \text{ кДж}/\text{моль}$), это означает, что значительная часть столкновений приведет к образованию новых веществ. Скорость такой реакции велика (например, ионные реакции в растворах). Если энергия активации велика ($E_a > 120 \text{ кДж}/\text{моль}$), то, в конечном итоге, скорость реакции небольшая (например, синтез аммиака при обычных температурах).

Селективное ускорение химической реакции веществом-катализатором называется **катализом**. Вещества, которые участвуют в реакциях и увеличивают ее скорость, оставаясь к концу реакции неизменными, называются **катализаторами**. Механизм действия катализаторов связан с уменьшением энергии активации реакции за счет образования промежуточных соединений. При

гомогенном катализе реагенты и катализатор составляют одну фазу (находятся в одном агрегатном состоянии), при **гетерогенном катализе** – разные фазы (находятся в различных агрегатных состояниях). В гомогенном катализе выделяют следующие виды: кислотно-основной, окислительно-восстановительный, координационный, гомогенный газофазный и ферментативный.

Резко замедлить протекание нежелательных химических процессов в ряде случаев можно, добавляя в реакционную среду **ингибиторы** – вещества, снижающие / уничтожающие активность катализатора.

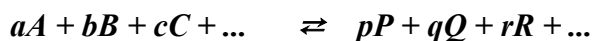
По глубине протекания все химические реакции можно разделить на две группы: обратимые и необратимые. **Необратимые** реакции протекают до конца, то есть до полного расходования одного из исходных веществ. К ним относятся реакции, в результате которых в качестве одного из продуктов образуется осадок, газ, малодиссоциирующее вещество или выделяется большое количество теплоты.

В ходе обратимых реакций ни одно из реагирующих веществ полностью не расходуется. Это связано с тем, что протекание процесса может происходить как в прямом, так и в обратном направлении, тогда как необратимая реакция протекает только в прямом направлении. В уравнениях обратимых реакций вместо знака «=» обычно ставят знак « $\rightleftharpoons$ », обозначая таким образом, что реакция протекает как в прямом, так и в обратном направлении.

Скорость гомогенной химической реакции, подчиняющейся закону действия масс, по мере ее протекания будет уменьшаться. Это обусловлено уменьшением концентрации исходных веществ. Но по мере протекания реакции увеличивается концентрация продуктов, и будет возрастать скорость обратной реакции. В конечном итоге наступит состояние, при котором скорости прямой и обратной реакции будут равны. Такое состояние называется **химическим равновесием**, а концентрации компонентов реакционной смеси – **равновесными концентрациями** (записываются в квадратных скобках). Химическое равновесие носит динамический характер.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая **константой химического равновесия**. Эта величина представляет собой это отношение равновесных концентраций.

В общем случае обратимой реакции:



выражение для константы равновесия будет иметь вид:

$$K = \frac{([P]^p \cdot [Q]^q \cdot [R]^r \dots)}{([A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \dots)}$$

При постоянной температуре константа обратимой реакции – постоянная величина, показывающая соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ, которое устанавливается при равновесии. Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от присутствия катализатора. Это объясняется тем, что катализатор в равной мере влияет на скорость как прямой, так и обратной реакции.

Система будет находиться в состоянии равновесия до тех пор, пока сохраняются внешние условия. Как только мы нарушим хотя бы один из внешних параметров – система выйдет из равновесия, и будет протекать химическая реакция, то есть скорости прямого и обратного процесса будут отличны друг от друга.

Наибольшее влияние на смещение равновесия в гомогенной химической реакции оказывают изменения концентрации, давления и температуры. Воздействие указанных параметров на смещение равновесия определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказать воздействие, в системе начнется процесс, направленный на уменьшение данного воздействия*.

Растворы

Растворами называют термодинамически устойчивые гомогенные смеси переменного состава, образованные из двух и более компонентов. Гомогенная система, образующая раствор, может быть твердой или жидкой. В состав каждого раствора обязательно входят растворенные веще-

ства и растворитель. **Растворителем** называют компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и полученный раствор, либо компонент, концентрация которого выше концентрации других компонентов. Растворитель представляет собой среду, в которой равномерно распределены растворенные вещества и сохраняет свое фазовое состояние при образовании растворов. Компонент раствора, присутствующий в нем в меньшей концентрации, чем растворитель, молекулы которого равномерно распределены между молекулами растворителя, обычно определяют как **растворенное вещество**.

Состав раствора, в частности, содержание растворенного вещества, может выражаться различными способами. **Концентрацией раствора** называют содержание растворенного вещества в определенном массовом или объемном количестве раствора или растворителя. В химической практике наиболее часто используются следующие величины, выражающие содержание растворенного вещества в растворе:

- **Массовая доля** растворенного вещества (ω). Массовая доля представляет собой отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора. Это безразмерная величина, выражаемая в долях от единицы или в процентах.

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_p} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_p} \cdot 100\%$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

m_p – масса раствора, г.

Масса раствора представляет собой сумму масс растворенного вещества и растворителя:

$$m_p = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}$$

- **Мольная доля** (N) – отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме всех веществ, составляющих раствор. Также как и массовая доля, мольная доля является безразмерной величиной.

$$N_{\text{в-ва}} = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{в-ва}} + V_{\text{р-ля}}}$$

$$N_{\text{р-ля}} = \frac{V_{\text{р-ля}}}{V_{\text{в-ва}} + V_{\text{р-ля}}}$$

где $v_{\text{в-ва}}$ – количество растворенного вещества, моль;

$v_{\text{р-ля}}$ – количество вещества растворителя, моль.

- **Молярная концентрация** растворенного вещества или **молярность** (C_M). Молярная концентрация вещества в растворе показывает, какое количество растворенного вещества (моль) содержится в 1 литре раствора. Молярная концентрация измеряется в моль/л или моль/дм³ (M).

$$C_M = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \quad \text{или} \quad C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

где $v_{\text{в-ва}}$ – количество растворенного вещества, моль;

$m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

$M_{\text{в-ва}}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

- **Молярная концентрация эквивалента** вещества или **нормальность** (C_n) – число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора; единицы измерения – моль эквивалентов/литр (n).

$$C_n = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{э}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

- **Моляльная концентрация** растворенного вещества или **моляльность** (C_m) – величина, показывающая, какое количества растворенного вещества содержится в 1000 г растворителя. Единицы измерения моляльности – *моль/кг* или *моль/г*.

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}};$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

$M_{\text{в-ва}}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг.

- **Титр** растворенного вещества (T). Титр – величина, измеряемая массой растворенного вещества (г) в 1 мл раствора.

$$T = \frac{C_n \cdot M_{\text{Э}}}{1000}; \quad T = \frac{C_M \cdot M_{\text{в-ва}}}{1000};$$

где C_n – молярная концентрация эквивалента (нормальность);

$M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль;

C_M – молярная концентрация (молярность) растворенного вещества

$M_{\text{в-ва}}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Растворы готовят не только из чистых веществ, но и из **кристаллогидратов** – кристаллических веществ, включающих молекулы воды. Такая вода называется кристаллизационной. Количество ее находится в простом и постоянном отношении к количеству безводного соединения. Особенно легко образуются кристаллогидраты различных солей, причем многие соли образуют несколько кристаллогидратов. Каждый кристаллогидрат устойчив в определенном интервале температур и при определенном давлении водяного пара. Примерами кристаллогидратов являются гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и др. При нагревании кристаллогидраты теряют воду.

Процессы растворения кристаллических веществ сопровождаются поглощением теплоты, но в ряде случаев при растворении происходит повышение температуры. **Теплотой растворения** вещества называется количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении 1 моля данного вещества. Процесс растворения характеризуется повышением энтропии системы, в результате чего наблюдается уменьшение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), то есть процесс растворения протекает самопроизвольно.

При растворении веществ наблюдается изменение физических характеристик растворов. Законы Рауля и Вант-Гоффа отражают изменение свойств растворов.

К общим свойствам растворов относятся свойства, не зависящие от концентрации растворов и природы реагирующих веществ. Такие свойства называются **коллигативными** и проявляются у растворов нелетучих веществ, т.е. веществ, давлением пара которых можно пренебречь. К коллигативным свойствам относятся:

- Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором.
- Понижение температуры кристаллизации.
- Повышение температуры кипения.
- Осмотическое давление.

Если налить жидкость в открытый сосуд, она будет испаряться. Процесс испарения можно упрощенно представить следующим образом. Молекулы жидкости непрерывно двигаются. Те молекулы, которые расположены во внутренних слоях, взаимодействуют друг с другом и перемещаются хаотически. Для молекул, находящихся в поверхностном слое, более существенным оказывается взаимодействие с молекулами воздуха. Одновременно происходят два процесса: диффузия воздуха в поверхностные слои жидкости и диффузия молекул жидкости в воздух. При невысоких температурах последний процесс практически невозможен, поскольку кинетическая энергия молекул жидкости недостаточна. Только незначительное количество молекул, обладающих необходимой кинетической энергией при данной температуре, может перейти в воздух, образуя над поверхностью жидкости пар (паровую фазу). Такой процесс перехода жидкости с ее свободной поверхности в паровую фазу называется **испарением**. Этот процесс обра-

тим. Обратным к нему является процесс **конденсации**. При данной температуре между жидкостью и паром может установиться равновесие, характеристикой которого будет количество испарившихся молекул жидкости, равное количеству конденсирующихся молекул пара.

Если сосуд открытый, молекулы испарившейся жидкости за счет конвективных потоков и броуновского движения уходят в окружающее пространство, а на их место приходят новые молекулы, образуя над поверхностью жидкости ненасыщенный пар. При повышении температуры количество испарившихся молекул над поверхностью жидкости увеличивается – следовательно, возрастает их концентрация. Пар становится насыщенным. Для насыщенного пара его давление является важнейшей характеристикой равновесного состояния.

Введем в данную систему нелетучее вещество в небольшом количестве. Нелетучим может считаться вещество, у которого температура кипения или давление пара значительно ниже аналогичных параметров исходного вещества. Полученную систему можно рассматривать как раствор, где исходная жидкость будет растворителем, а введенное вещество – растворенным веществом. Равновесие нарушится, поскольку введенное вещество будет содержаться только в жидкости, причем некоторые молекулы жидкости будут образовывать с молекулами растворителя сольваты (гидраты), что приведет к уменьшению молекул растворителя. В соответствии с принципом Ле Шателье усилится конденсация пара (необходимо увеличение молекул растворителя в растворе). Результатом такого процесса будет новое равновесное состояние, отличающееся от первоначального более низким давлением. Можно говорить о том, что давление насыщенного пара над чистым растворителем выше, чем давление пара над раствором. Разница между этими двумя показателями, отнесенная к давлению пара над чистым растворителем, называется относительным **понижением давления пара над раствором** (Δp):

$$\Delta p = (p_0 - p) / p_0$$

где p_0 – давление пара над чистым растворителем;

p – давление пара над раствором.

Чем больше вещества мы будем вводить в систему, тем ниже будет давление насыщенного пара. Зависимость между понижением давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов и их концентрацией была установлена французским физиком Ф. Раулем (1887 г.) и носит название **закона Рауля**: *относительное понижение давления насыщенного пара чистого растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества (N_2)*.

$$(p_0 - p) / p_0 = N_2;$$

$$(p_0 - p) = p_0 \cdot N_2$$

Важной физической характеристикой любого вещества является температура его кипения. Для чистой жидкости **температурой кипения** называется температура, при которой давление ее паров равно внешнему давлению. Температуру кипения растворов так определять нельзя. Это объясняется тем, что понижение давления пара в результате растворения вызывает необходимость повышения температуры выше точки кипения для того, чтобы давление насыщенного пара над раствором стало равно давлению насыщенного пара над чистым растворителем. Кипение начинается только в этот момент. Следовательно, температура кипения раствора нелетучего вещества выше температуры кипения чистого растворителя. Разность между этими двумя температурами называется **повышением температуры кипения раствора** ($\Delta t_{\text{кип}}$).

Если рассматривать процесс кристаллизации, мы обнаружим, что при температуре кристаллизации давление насыщенного пара над чистым растворителем ниже, чем над раствором. Поэтому добиться кристаллизации раствора можно только при охлаждении раствора до температуры, при которой давления насыщенного пара над жидкой и твердой фазами будут равны между собой. Следовательно, температура кристаллизации чистого растворителя будет выше, чем температура кристаллизации раствора. Разность между этими двумя температурами называется **понижением температуры кристаллизации раствора** ($\Delta t_{\text{крист}}$).

Зависимость $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{крист}}$ от концентрации носит название **второго закона Рауля**: *повышение температуры кипения (понижение температуры кристаллизации) разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально числу частиц растворенного вещества и не зависит от его природы*.

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m;$$

$$\Delta t_{\text{крист}} = K \cdot C_m$$

Коэффициенты пропорциональности в обоих уравнениях называются *эбуллиоскопической (E) и криоскопической (K) константами*, C_m – молярная концентрация. Второй закон Рауля часто называют следствием из первого закона.

Для растворов неэлектролитов справедливы следующие зависимости:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип.р-ра}} - t_{\text{кип.р-ля}};$$

$$\Delta t_{\text{крист}} = t_{\text{крист.р-ля}} - t_{\text{крист.р-ра}}$$

где $t_{\text{кип.р-ра}}$ и $t_{\text{кип.р-ля}}$ – температуры кипения раствора и растворителя, соответственно;

$t_{\text{крист.р-ля}}$ и $t_{\text{крист.р-ра}}$ – температуры кристаллизации растворителя и раствора, соответственно.

Теперь рассмотрим еще один процесс, характеризующий общие свойства растворов – осмос, или явление селективной диффузии частиц через полупроницаемую мембрану. Возьмем кювету с водой, разделенную непроницаемой перегородкой, и поместим в одну часть кюветы некоторое количество глюкозы. В результате растворения половина раствора станет сладкой, а через некоторое время после того, как мы осторожно уберем перегородку, за счет диффузии произойдет выравнивание концентрации глюкозы в обеих частях кюветы и раствор станет однородным. Процесс диффузии в данном случае будет двусторонним как за счет частиц растворителя, так и за счет частиц растворенного вещества. Такие произвольные процессы диффузии можно наблюдать достаточно часто.

Если мы повторим опыт, поставив вместо перегородки полупроницаемую, гибкую и упругую мембрану, пропускающую растворитель, но не пропускающую растворенное вещество, наблюдаемые через некоторое время изменения в растворе будут отличаться от первого опыта. Вместо выравнивания концентрации мы обнаружим разбавление раствора в одной части кюветы. Объем раствора этой части кюветы увеличится за счет диффузии молекул воды (растворителя) через перегородку (мембрана выгибается в одну сторону). То есть, наблюдаемая диффузия будет односторонней. Такой процесс и называется *осмосом*, а избыточное давление, выгибающее мембрану, – *осмотическим давлением*.

Исследования показывают, что осмотическое давление в разбавленных растворах неэлектролитов не зависит от природы компонентов раствора, но возрастает пропорционально молярной концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре раствора.

$$P_{\text{осм}} = R \cdot T \cdot C_M$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление раствора, кПа;

C_M – молярная концентрация раствора, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура, К.

Если в приведенном выше уравнении вместо C_M записать ее выражение через количество вещества в единице объема (см. занятие 6), получим:

$$P_{\text{осм}} = R \cdot T \cdot \frac{m}{M \cdot V}$$

$$P_{\text{осм}} \cdot V = R \cdot T \cdot \frac{m}{M}$$

Впервые это уравнение было предложено Вант-Гоффом в 1886 г. *Закон Вант-Гоффа* формулируется следующим образом: *в разбавленных растворах неэлектролитов осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно было газом и при той же температуре занимало бы тот же объем, который занимает раствор.*

Важной характеристикой веществ является электропроводность, то есть способность вещества (тела) пропускать электрический ток под действием электрического поля, обусловленная наличием большого количества способных свободно перемещаться зарядов. С этих позиций все химические вещества можно разделить на вещества, проводящие ток, и вещества, ток не проводящие. Такая способность обусловлена свойствами веществ. Вещества, которые при растворении

или расплавлении распадающиеся на ионы, способные под действием внешнего поля к направленному движению, называются **электролитами**. Поскольку прохождение тока в электролитах связано с химическими процессами и обусловлено движением положительных и отрицательных ионов, они являются проводниками II рода. Вещества, которые не способны при растворении и расплавлении распадаться на ионы (следовательно, проводить электрический ток), называются **неэлектролитами**.

Процесс распада электролитов на ионы при растворении их в воде называется **электролитической диссоциацией**. Причиной диссоциации является взаимодействие электролитов с полярными молекулами растворителя. Теория электролитической диссоциации (ТЭД) была предложена С. Аррениусом (1887 г.) и, по мере формирования и углубления химических представлений о строении атома и химической связи, получила развитие в трудах многих ученых. В основе ТЭД лежат следующие положения:

- При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на положительные (катионы) и отрицательные (анионы) ионы. Названия ионов обусловлены тем, что под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные – к аноду.
- Для ионов характерны более устойчивые электронные состояния, чем для атомов.
- Ионы могут быть простыми (состоят из одного атома: Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и т.д.) и сложными (состоят из нескольких атомов: NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т.д.).
- Диссоциация является обратимым процессом. Обратный процесс – ассоциация, то есть образование из противоположно заряженных ионов, находящихся в растворах электролитов частиц, в которых ионы удерживаются за счет электростатического взаимодействия их электрических зарядов в соответствии с законом Кулона.

К электролитам относятся кислоты, основания и практически все соли, к неэлектролитам – большинство органических соединений, а также вещества, в молекулах которых имеются только ковалентные неполярные или малополярные связи.

Количественными характеристиками процесса диссоциации являются степень диссоциации и константа диссоциации. Степень диссоциации электролита (α) показывает отношение молекул, распавшихся в данном растворе на ионы ($N_{\text{дис.}}$) к общему количеству молекул электролита ($N_{\text{общ.}}$). Степень диссоциации измеряется в долях или процентах. На величину α влияют следующие факторы:

- природа растворенного вещества;
- среда растворителя: степень диссоциации увеличивается с увеличением полярности растворителя;
- концентрация раствора;
- температура. Так как диссоциация относится к эндотермическим процессам, повышение температуры увеличивает степень диссоциации.

По величине степени диссоциации электролиты разделяют на сильные и слабые. Сильными электролитами являются вещества с ионной, сильно поляризованной связью. К ним относятся практически все соли (исключение составляют некоторые соли ртути, кадмия, железа и др.), основания металлов первой и второй групп главных подгрупп (исключение составляют $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) и следующие кислоты: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HMnO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Две последние кислоты в свободном состоянии неустойчивы.

Для характеристики слабых электролитов помимо степени диссоциации используют константу диссоциации (C – концентрация электролита):

$$K_{\text{дис.}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований происходит ступенчато (см. практическую часть); соли диссоциируют нацело на первой ступени. Диссоциация слабых электролитов протекает преимущественно по первой ступени.

С позиций ТЭД дают определения и описывают свойства представителей основных классов неорганических соединений, за исключением оксидов, которые не диссоциируют. **Кислотой** явля-

ется вещество, при диссоциации которого в качестве катионов образуются исключительно катионы водорода H^+ . Если при диссоциации соединения в качестве анионов образуются только анионы гидроксогрупп OH^- , такое соединение называется **основанием**. При диссоциации **солей** образуются катионы металлов (и катион аммония) и анионы кислотных остатков.

Все реакции в водных растворах электролитов, согласно ТЭД, представляют собой реакции между ионами и называются **ионными реакциями**. Уравнения таких реакций называют **ионными уравнениями**. Они проще уравнений реакций, записанных в молекулярной форме, и имеют более общий характер. При составлении ионных уравнений используют следующие правила:

- газообразные, малорастворимые (осадок) и малодиссоциирующие вещества записываются в молекулярной форме.
- для указания, что вещество уходит из зоны реакции в виде осадка, после формулы вещества ставится знак ↓;
- для указания, что вещество уходит из зоны реакции в виде газа, после формулы вещества ставится знак ↑;
- сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записывают в виде ионов;
- сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

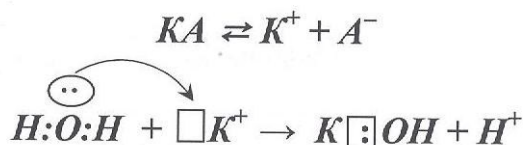
К необратимым ионообменным реакциям относятся процессы, в которых хотя бы одно из веществ не диссоциирует, либо диссоциирует крайне слабо. Признаками необратимости ионообменных реакций (**правило Бертолле**) являются:

- образование малодиссоциируемого электролита;
- образование нерастворимого осадка;
- образование газообразного вещества;
- образование воды.

Процесс обменного взаимодействия ионов солей с молекулами воды, в результате которого образуются кислота (или кислая соль), и основание (или основная соль), называется **гидролизом солей**. В процессе гидролиза среда раствора практически всегда изменяется. Гидролиз относится к обратимым процессам, обратный процесс представляет собой реакцию **нейтрализации** – взаимодействие основания и кислоты, в результате которого образуются соль и вода. Гидролиз является эндотермическим процессом. Действие электростатического поля ионов приводит к поляризации молекул вода, что увеличивает степень ее диссоциации.

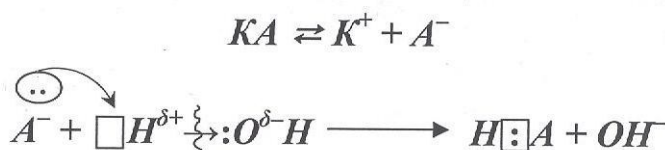
Различают следующие механизмы гидролиза:

- **катионный механизм** реализуется в том случае, когда катион обладает сильным поляризующим действием (катион слабого основания). В этом случае происходит взаимодействие катионов с молекулами воды по донорно-акцепторному механизму, где акцептором является катион, имеющий свободные атомные орбитали, а донором – атом кислорода (две неподеленные электронные пары) в составе молекулы воды.



Присутствие в растворе катионов водорода определяет реакцию среды: среда кислая, $pH < 7$.

- **анионный механизм** реализуется в том случае, когда анион обладает сильной поляризуемостью (анион слабой кислоты). В этом случае происходит отрыв водорода от молекулы воды:



Присутствие в растворе ионов OH^- определяет реакцию среды: среда щелочная, $pH > 7$.

- **катионно-анионный механизм** реализуется в том случае, когда катион в составе соли обладает сильным поляризующим действием (катион слабого основания), а анион – сильной поляризуемостью (анион слабой кислоты). В этом случае среда нейтральная:



В зависимости от состава соли выделяют несколько типов гидролиза:

- Соли сильного основания и сильной кислоты при растворении в воде не гидролизуются, и раствор соли имеет нейтральную реакцию.
- Соли сильного основания и слабой кислоты в водном растворе в качестве одного из продуктов реакции образуют слабый электролит (кислоту) и раствор приобретает щелочную реакцию.
- Соли слабого основания и сильной кислоты в водном растворе в качестве одного из продуктов реакции образуют слабый электролит (основание) и раствор приобретает кислую реакцию.
- Соли слабого основания и слабой кислоты при растворении в воде образуют малодиссоциирующие кислоту и основание. Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания. Другими словами, водные растворы таких солей могут иметь нейтральную, слабокислую или слабощелочную реакцию в зависимости от констант диссоциации образующихся кислот и оснований.

Дисперсные системы

Дисперсная система – это система, в которой вещество в мелко раздробленном состоянии равномерно распределено в сплошной (непрерывной) среде.

Изучением коллоидных систем занимается **коллоидная химия** – отрасль химии, изучающая поверхностные явления и физико-химические свойства дисперсных систем.

Одной из важнейших характеристик дисперсных систем является их **гетерогенность** – в составе дисперсной системы выделяют как минимум две фазы.

Совокупность раздробленных частиц вещества, или нескольких веществ составляет **дисперсную фазу** системы, а среда, в которой они распределены – **дисперсионную среду**.

Количественно раздробленность вещества характеризуется величинами:

- **степень дисперсности** $D = 1/d$, где d – размер частиц. Для сферических частиц d равен диаметру их, для кубических – длине ребра куба, для плоских – толщине пленки.

Значит, степень дисперсности D равна числу частиц, которые можно уложить в ряд или в стопку пленок в 1 см.

- **удельная поверхность** $S_{уд} = S/V$, или $S_{уд} = S/m$

где S – площадь поверхности раздробленных частиц, V – объем раздробленного вещества, m – масса раздробленного вещества.

$S_{уд}$ – это суммарная поверхность всех частиц, общий объем которых составляет 1 м³ или общая масса которых равна 1 кг.

С ростом степени дисперсности резко увеличивается удельная поверхность системы.

Дисперсные системы обладают сильно развитой поверхностью. Поэтому для них играют огромную роль процессы, происходящие на границе раздела фаз – дисперсной фазы и дисперсионной среды, – например, явление **адсорбции**.

Адсорбция – самопроизвольное изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Она обусловлена тем, что поверхностные частицы обладают избытком энергии Гиббса по сравнению с частицами, находящимися в объеме системы. Стремясь понизить ΔG , они способны притягивать к себе и удерживать частицы с граничной фазы системы, т.е. образуется поверхностный слой с повышенной концентрацией вещества с соседней фазы (на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды).

Классификацию дисперсных систем можно провести следующим образом:

- По (межфазному) взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Таким образом можно классифицировать только те системы, у которых дисперсионная среда является жидкой. Классификация предложена Г. Фрейндлихом и дисперсные системы разделяют на 2 вида:

А) Леофобные системы, то есть такие системы, в которых дисперсная фаза не способна ко взаимодействию с дисперсионной средой (дисперсная фаза не растворяется в дисперсионной среде) (греч. *luo* – растворяю, *phobia* – ненависть, т.е. не любящий растворения). Примерами таких систем могут быть коллоидные растворы и микрогетерогенные системы (см. табл.2).

Б) Леофильные системы, то есть такие системы, в которых дисперсная фаза взаимодействует с дисперсионной средой (при создании определенных условий дисперсная фаза растворяется в дисперсионной среде) (*philia* – любовь). Примерами таких систем могут быть растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС);

➤ По межчастичному взаимодействию. Можно выделить 2 типа систем:

А) Бесструктурные или свободнодисперсные – такие системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и способны к передвижению в дисперсной среде.

Б) Структурированные или связнодисперсные – такие системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны друг с другом межмолекулярными силами и образуют пространственные структуры в дисперсионной среде. В таких системах частицы дисперсной фазы способны только к совершению колебательных движений.

➤ По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды;

№	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Усл. обозн.	Название системы	Примеры
1.	Г	Г	Г / Г	аэрозоли	Атмосфера Земли
2.	Ж	Г	Ж / Г		Туман, слоистые облака
3.	Тв	Г	Тв / Г		Дым, пыль, перистые облака
4.	Г	Ж	Г / Ж	Пены, газовые эмульсии	Лимонад, пена для бритья, кислородный коктейль, пивная пена
5.	Ж	Ж	Ж / Ж	Эмульсии	Крем, молоко, сливочное масло, маргарин
6.	Тв	Ж	Тв / Ж	Суспензии, лиозоли	Пасты, краски, раствор мела для побелки
7.	Г	Тв	Г / Тв	Твердые пены	Пемза, пенопласт, пенобетон, хлеб, пористый кирпич
8.	Ж	Тв	Ж / Тв	Твердые эмульсии	Природные минералы и жидкими включениями, вода в парафине
9.	Тв	Тв	Тв / Тв	Твердые золи	Сплавы, сталь, чугун, цветные стекла, драгоценные камни

➤ По размерам частиц дисперсной фазы;

№	Название системы	Размер частиц (d, м)
1.	Грубодисперсные системы	$d \geq 10^{-5}$
2.	Микрогетерогенные системы (микродисперсные системы)	$10^{-5} \leq d \leq 10^{-7}$
3.	Коллоидно-дисперсные системы (коллоидные растворы)	$10^{-7} \leq d \leq 10^{-9}$
4.	Истинные растворы	$d \leq 10^{-9}$

Коллоидно-дисперсные системы – это ультрамикрогетерогенные дисперсные системы. Коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой называются **золями** (от лат. *solutio* – раствор). Если жидкая среда вода, то система называется **гидрозоль**.

Отметим некоторые особенности зольей (коллоидных систем).

- Коллоидные системы содержат частицы чрезвычайно малых размеров ($10^{-9} - 10^{-7}$ м), поэтому их относят к **ультрамикрогетерогенным** системам.

- Частицы невидимы в оптический микроскоп, наблюдаемы в ультрамикроскоп и видны в электронный микроскоп.
- Частицы золей рассеивают свет, этим объясняется опалесценция (самосвечение в отраженном свете) золей, что выражается в мутноватости золя или в переливах его окраски.

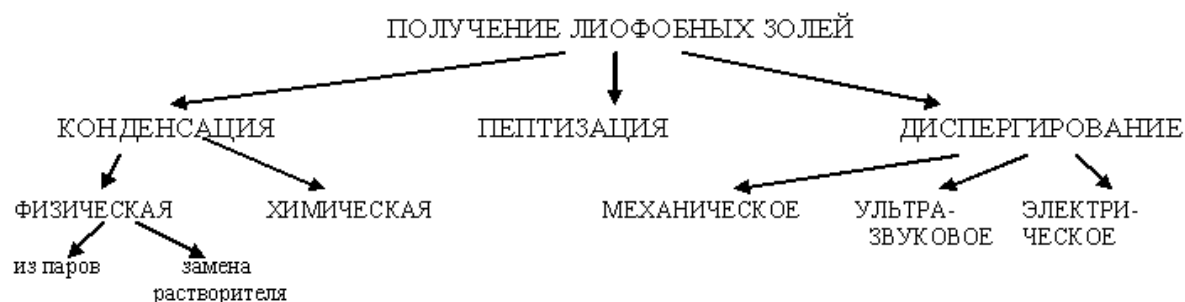
Рассеивание света частицами золя проявляется в «эффекте Тиндаля» – в появлении ярко светящегося конуса (конус Тиндаля) при направлении пучка света на золь.

По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды различают *лиофобные (гидрофобные)* и *лиофильные (гидрофильные)*. Частицы (лио-)гидрофильных золей адсорбируют на своей поверхности молекулы воды и обладают гидратной оболочкой. Это приводит к понижению избытка поверхностной энергии и тем самым повышает термодинамическую устойчивость золя. Таким образом, гидрофильные золи устойчивее, чем гидрофобные.

Примеры гидрофобных золей – золи металлов, галогенидов серебра, сульфидов и других неорганических веществ. Гидрофильные золи – растворы ВМС, поверхностно-активных веществ и др.

Так как по размерам частиц коллоидно-дисперсные системы занимают промежуточное место среди дисперсных систем, то методы их получения можно подразделить на две группы:

- Измельчение (дробление) крупных частиц грубо дисперсных систем до размеров частиц коллоидных систем – **методы диспергирования**. Классификация таких методов производится по виду внешней работы, совершаемой над грубодисперсной системой.
- Укрупнение частиц ионно-молекулярных систем до размеров частиц коллоидных систем – **конденсационные методы**. Такие методы классифицируют по природе сил, вызывающих конденсацию.



Механическое измельчение происходит в результате дробления, удара, растирания. Основным прибором для такого измельчения являются шаровые мельницы. Процесс очень энергоемкий.

Измельчение ультразвуком происходит за счет разрывающих усилий (расширение–сжатие), которые возникают в жидкости или твердом теле при прохождении УЗ колебаний с частотой более 20 000 Гц в секунду. Метод эффективен для малопрочных веществ (сера, графит, крахмал).

Электрическое диспергирование – распыление в вольтовой дуге электродов из металла, погруженных в дистиллированную воду.

Для проведения *физической конденсации* необходимо создание условий, при которых вещество, находящееся в виде молекул, атомов или ионов, будет образовывать дисперсную фазу, то есть объединяться в агрегаты. Причем немаловажным является условие, что конденсация должна прекратиться, как только частицы достигнут размера частиц дисперсной фазы коллоидных растворов.

При проведении *конденсации из паров* предполагается, что исходной вещество (обычно – металл, чаще всего ртуть) находится в парообразном состоянии. При понижении температуры пар становится пересыщенным и частично конденсируется – образуется дисперсная фаза.

Метод замены растворителя основан на изменении состава (соответственно – свойств) дисперсионной среды. Такое изменение должно привести к понижению растворимости вещества в

новом растворе. При этом раствор становится пересыщенным, и часть вещества конденсируется, образуя дисперсную фазу.

При химической конденсации образование дисперсной фазы происходит в результате химической реакции. Для реализации этого процесса (чтобы образовался именно коллоидный, а не истинный раствор или грубодисперсный осадок) необходимо выполнения ряда условий:

1. Нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде.

2. Скорость образования кристаллов ДФ должна быть гораздо больше, чем скорость роста кристаллов. Это достигается использованием разбавленных растворов реактивов, так как в противном случае малорастворимое вещество выделится в виде осадка и образуется грубо дисперсная система. Возможно также следующее проведение реакции: концентрированный раствор одного компонента вливается в сильно разбавленный раствор другого компонента при интенсивном перемешивании.

3. Для придания устойчивости золю необходим избыток одного из реактивов. Такой реактив называется «электролит – стабилизатор».

Электрохимические системы

Окислительно-восстановительными называются реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений.

В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс отдачи электронов – **окисление**. При окислении степень окисления повышается. Процесс присоединения электронов – **восстановление**. При восстановлении степень окисления понижается.

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

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

Выделяют межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции и реакции диспропорционирования.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций пользуются методами: электронного баланса, электронно-ионного баланса.

Окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся взаимными превращениями электрической и химической энергии, называются **электрохимическими**. Раздел химии, в котором изучаются химические процессы, протекающие с поглощением или выделением электрической энергии, называется **электрохимией**.

Процессы перехода химической энергии в электрическую характерны для химических источников электрической энергии, к которым относятся гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Превращение химической энергии в электрическую широко используется в энергетике.

Электрохимические реакции протекают на границе раздела фаз металл (электрод) | раствор электролита, металл | металл, электролит | электролит. Поскольку протекание электрохимического процесса сопряжено с обменом заряженными частицами между двумя фазами, то у фаз, участвующих в обмене, возникают электрические заряды и, как следствие, – скачок электрического потенциала на границе раздела фаз.

Скачок потенциала на границе раздела фаз электрод | электролит называется **электродным потенциалом** ($\varphi_э$).

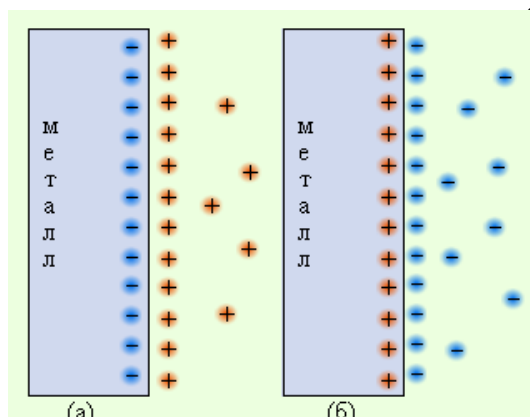


Рис. 4. Образование ДЭС на границе раздела металл | электролит:

а) ($E_{\text{кр. реш.}} < E_{\text{сольв.}}$)

б) ($E_{\text{кр. реш.}} > E_{\text{сольв.}}$)

При взаимодействии металла с водным раствором его соли (рис. 4) полярные молекулы воды, взаимодействуя с катионами металлической решетки на ее поверхности, облегчают переход ионов в раствор и поэтому на границе раздела металл | раствор возможна следующая реакция (реакция окисления):



где М – металл,

$M^{n+} \cdot mH_2O$ – гидратированный катион металла.

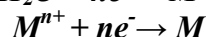
Без учета гидратации ионов процесс имеет вид:



В результате поверхность металла заряжается отрицательно, а слой электролита около него – положительно. На границе раздела фаз формируется двойной электрический слой (ДЭС). Такой процесс возможен при погружении цинкового электрода в раствор соли цинка (например – в сульфат цинка). Металл заряжается отрицательно только в том случае, когда энергия его кристаллической решетки меньше

энергии сольватации.

Если кристаллическая решетка металла прочна ($E_{\text{кр. реш.}} > E_{\text{сольв.}}$), происходит обратный процесс – осаждение металла из раствора, сопровождающееся потерей гидратной оболочки катионами металла (реакция восстановления):



Примером такого процесса является пара электрод | электролит, состоящая из медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди.

Переход зарядов через границу раздела фаз электрод | электролит в том или ином направлении происходит в зависимости от того, в какой из фаз – в металле или электролите – ионы обладают большим электрохимическим потенциалом. В общем случае возможность протекания реакции на границе раздела фаз в определенном направлении обусловлена разностью химических потенциалов реагирующих частиц в этих фазах.

Процесс обмена приведет к образованию на границе металл | электролит ДЭС, т.е. к разделению электрических зарядов. ДЭС можно сравнить с конденсатором, одна из обкладок которого представляет собой поверхность металла, а другая – слой ионов в растворе у поверхности металла. Между разноименными обкладками возникает скачок потенциала. Скачок потенциала на границе раздела фаз электрод | электролит называется **электродным потенциалом** ($\varphi_э$).

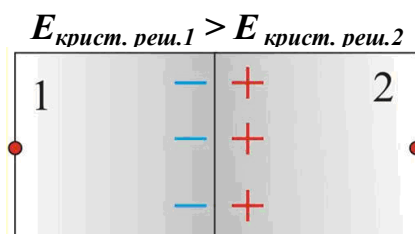


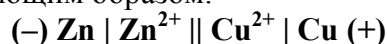
Рис.5. Образование контактного потенциала

Если привести во взаимодействие два металла, то на границе раздела металл | металл также образуется ДЭС (рис. 5) и происходит скачок потенциала, называемый **контактным потенциалом** ($\varphi_к$).

При разделении растворов электролита с разными концентрациями полупроницаемой мембраной на границе раздела электролит | электролит образуется ДЭС. Этот процесс будет обусловлен переходом ионов с размерами, меньшими, чем отверстия мембраны, из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Скачок потенциала в этом случае называют **диффузионным потенциалом** ($\varphi_д$).

Примером использования электрохимического процесса, в результате которого химическая энергия превращается в электрическую, является гальванический элемент (рис. 6). Электродвижущая сила такого элемента представляет собой разность равновесных потенциалов положительного и отрицательного электродов. Относительные электродные потенциалы определяются при помощи стандартного водородного электрода. Эти потенциалы определяются при условии отсутствия в цепи электрического тока. При прохождении тока потенциалы изменяются; этот процесс называется *поляризацией*. Различают концентрационную и электрохимическую поляризацию.

Схему приведенного на рис. 6 гальванического элемента, состоящего из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы их солей, можно записать следующим образом:



Этот элемент называется гальваническим элементом Даниэля – Якоби. Принцип записи схемы заключается в следующем: слева записывается электрод $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$, на котором возникает избыток электронов и происходит процесс окисления – отрицательный полюс или анод (-). Справа записывается катод $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ – электрод с недостатком электронов, т.е. положительный полюс (+). Одинарная вертикальная линия изображает границу раздела фаз между электродом (металлом) и раствором электролита. Двойная вертикальная линия отделяет анодное пространство от катодного.

Для характеристики работы гальванического элемента используется разность потенциалов катода и анода, которая должна быть положительной. Значения электродных потенциалов зависят от природы электродов, природы и среды (рН) электролитов, концентрации электролитов и температуры. Зависимость потенциала от условий внешней среды выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln C$$

где φ – электродный потенциал металла при заданных условиях, В;

φ_0 – стандартный электродный потенциал металла, В;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,3144 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$;

T – абсолютная температура, К;

n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

F – постоянная Фарадея, $F = 96485,309 \text{ Кл/моль}$ ($F \approx 96500 \text{ Кл/моль}$);

C – молярная концентрация ионов металла в растворе электролита, моль/л.

Используя значение температуры, соответствующее стандартным условиям $T = 298,15 \text{ К}$, численные значения используемых в уравнении Нернста констант и выполнив переход от натурального логарифма ($\ln$) к десятичному ($\lg$), получим уравнение Нернста в виде:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C$$

Основной характеристикой электрода является **стандартный электродный потенциал** – потенциал, возникающий на границе раздела электрод | электролит, определяемый при стандартных условиях относительно выбранного электрода сравнения. Стандартный потенциал находят при следующих условиях:

- металл находится в растворе своей соли;
- молярная концентрация ионов металла в растворе электролита составляет 1 моль/л;
- измерения производят при температуре 25°C ($298,15 \text{ К}$);
- для газовых электродов давление газа равно $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм).

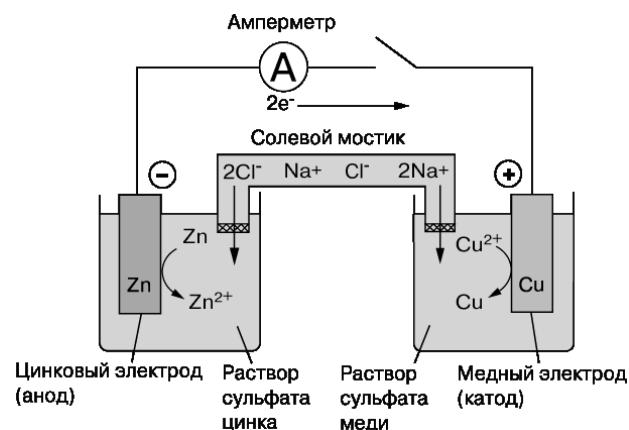


Рис. 6. Гальванический элемент

Для водных растворов в качестве стандартного электрода используют водородный электрод, потенциал которого при всех температурах принимается равным нулю. Водородный электрод сравнения (рис. 7) состоит из стеклянной емкости, в которую впаивается платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью). Электрод погружен в раствор кислоты с активностью ионов водорода 1 моль/л и обдувается газообразным водородом, который адсорбируется платиновой чернью. Между водородом, адсорбированным платиновой чернью, и ионами водорода в растворе устанавливается равновесие. Измерение относительного потенциала любого электрода производят, составляя электрохимическую цепь, включающую исследуемый и водородный электроды, причем водородный электрод может быть как катодом, так и анодом. Полученные относительно водородного электрода значения стандартных электродных потенциалов, расположенные в порядке их возрастания, образуют **ряд стандартных электродных потенциалов** (ряд напряжений) металлов (приложение 8). В химической практике широко используются следствия, вытекающие из ряда напряжений металлов:

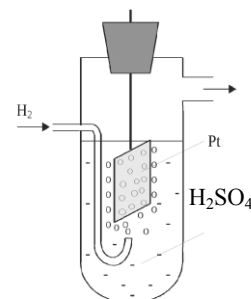


Рис. 7. Водородный электрод

- чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем выше его восстановительные свойства;
- чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем выше его окислительные свойства;
- каждый металл способен вытеснять из растворов солей все другие металлы, стоящие в ряду напряжений правее него;
- все металлы, расположенные в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из кислот;
- чем дальше в ряду напряжений расположены друг от друга два металла, тем большее напряжение будет давать построенный из них гальванический элемент.

Устройства, используемые для непосредственного преобразования энергии химического процесса в электрическую энергию, называют **химическими источниками тока**. Такие источники широко применяются в различных областях техники: в средствах связи, в электроизмерительной аппаратуре, в качестве источников электропитания транспортных средств и др. Химические источники тока представлены двумя типами: обратимые и необратимые. Обратимые химические источники тока – аккумуляторы – используются многократно, поскольку их работоспособность восстанавливается при пропускании тока в обратном направлении от внешнего источника. Основными характеристиками аккумуляторов являются КПД, ЭДС, механическая прочность, срок службы. Эти характеристики зависят от используемых при изготовлении аккумулятора материалов.

Необратимые химические источники тока – гальванические элементы – предполагают однократное использование, так как один из электродов необратимо расходуется. К характеристикам гальванических элементов относятся ЭДС, напряжение, мощность, емкость, энергия.

Важную роль в группе химических источников тока играют **топливные элементы** – устройства, преобразующие химическую энергию топлива (водорода) в электрическую в процессе электрохимической реакции напрямую, в отличие от традиционных технологий, при которых используется сжигание твердого, жидкого и газообразного топлива. В топливном элементе (рис. 8) для производства электрической энергии используется топливо, подаваемое от внешнего источника. В качестве окислителя в топливных элементах применяется кислород, топливом



Рис. 8. Топливный элемент

является водород. В топливном элементе в общем виде протекает токообразующая реакция, в результате которой в цепи генерируется постоянный ток, и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую:

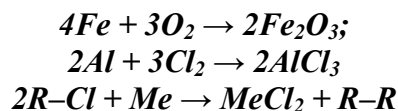


Характеристиками топливных элементов являются ЭДС, напряжение, мощность и КПД.

Для производства электрической энергии может использоваться не только чистый водород, но и другое водородосодержащее сырье, например, природный газ, аммиак, метанол или бензин. В качестве источника кислорода, также необходимого для реакции, используется обычный воздух. Если в качестве топлива выступает водородосодержащее сырье, например, природный газ, побочными продуктами реакции будут и другие газы, например, оксиды углерода и азота, но в количестве гораздо меньшем, чем при прямом сжигании природного газа.

Важное место в электрохимических исследованиях занимает исследование процессов коррозии, поскольку стойкость и надежность конструкционных материалов и разработка методов их защиты определяют, в конечном итоге, эффективность большинства технологий, используемых в промышленности.

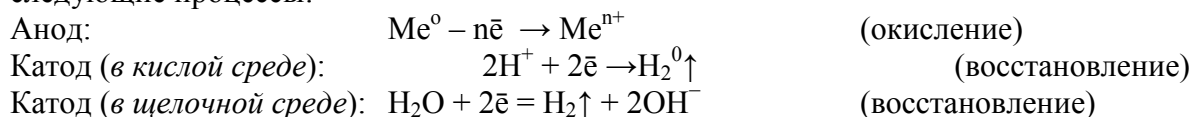
Под **коррозией** (от лат. *corrosio* – разъедание) понимают самопроизвольное разрушение металлов (и их сплавов) в результате химического и электрохимического взаимодействия с окружающей средой. По механизму взаимодействия металлов с внешней средой различают химическую и электрохимическую коррозию. **Химическая коррозия** характерна для сред, не проводящих электрический ток: сухих (содержание влаги не более 0,1 %) газов при высокой температуре (HCl , Cl_2 , SO_2 , H_2S , NO_x и др.) – газовая коррозия; газообразных компонентов воздуха (O_2 , CO_2 , пары воды) или любого влажного газа – атмосферная коррозия; коррозия в жидких неэлектролитах (нефтепродукты, растворы сахара, спирты и др.). В процессе химической коррозии происходит прямое взаимодействие металла, выступающего в роли восстановителя, с окружающей, не электропроводящей, средой (окислитель):



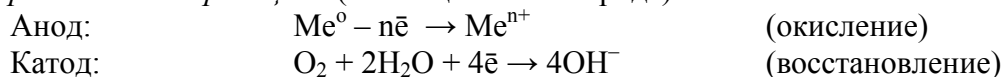
где R – органический радикал.

Электрохимическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с растворами электролитов (коррозионной средой), в результате чего образуются локальные гальванические элементы. Электрохимическая коррозия является наиболее распространенным типом коррозии и сопровождается химическими реакциями и переносом электрических зарядов между металлом и окружающей средой при участии воды. При этом взаимодействие металла с окружающей средой протекает на отдельных участках поверхности металла и характеризуется анодным и катодным процессами. Разрушение металла происходит только на анодных участках. Скорость коррозии определяется величиной электродного потенциала металла, состоянием его поверхности, температурой и pH раствора.

Процесс коррозии является анодным растворением металла под влиянием катодного восстановления окислителя. Наиболее распространенными окислителями в коррозионных процессах являются ионы водорода и молекулы кислорода. Коррозия с участием ионов водорода называется *коррозией с водородной деполяризацией* (выделение водорода) и при ее протекании происходят следующие процессы:



Коррозия с участием растворенного в электролите кислорода называется *коррозией с кислородной деполяризацией* (поглощение кислорода):



Скорость такой коррозии зависит от природы металла (потенциал кислородного электрода положительнее потенциала металла), от концентрации кислорода в растворе, скорости диффузии

кислорода. На скорость коррозии с водородной и кислородной деполяризацией влияет образование на поверхности металла защитных оксидных пленок. К таким металлам относятся алюминий, титан, хром, никель, свинец и др. Замедление или прекращение процессов коррозии называется пассивацией металла.

Превращение электрической энергии в химическую происходит при электролизе. Этот процесс широко используется в металлургии, химической промышленности, при получении гальванопокрытий.

Под **электролизом** понимают окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

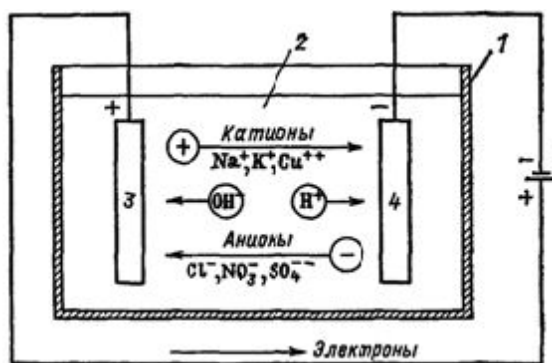


Рис. 9. Электролизер

Процесс электролиза осуществляется в специальных установках, называемых **электролизерами**, конструкции которых определяются получаемыми продуктами. Простейший электролизер (рис. 9) состоит из специальной емкости (1), заполненной раствором или расплавом электролита (2), в которую погружаются электроды (3, 4). Электроды соединяются с положительным и отрицательным источниками постоянного тока. На электроде, подключенном к отрицательному источнику тока – катоду (4) – происходит процесс восстановления. Электрод, подключенный к положительному источнику тока – аноду (3) – участвует в процессе окисления. В зависимости от состояния исходного вещества, подвергаемого электролизу, различают электролиз расплавов и электролиз растворов.

Процесс электролиза зависит также от используемых электродов, которые могут быть как инертными (графитовыми, угольными, платиновыми), так и активными (растворимыми). В качестве активных электродов используются растворимые аноды, изготовленные из меди, никеля, кадмия, алюминия и др. металлов, непосредственно участвующие в процессе электролиза.

Количественно процесс электролиза описывается законами М. Фарадея (1833 г.):

- **Первый закон Фарадея:** масса веществ, выделившихся на электродах в процессе электролиза, пропорциональна их эквивалентам и количеству пропущенного электричества. Математически первый закон Фарадея можно выразить формулой:

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г;

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, выделившегося на электроде, г/моль;

I – сила тока, А;

τ – время протекания процесса, с;

F – постоянная Фарадея, $F = 96485,309 \text{ Кл/моль}$ ($F \approx 96500 \text{ Кл/моль}$);

$I \cdot \tau = Q$ – количество электричества, Кл.

- **Второй закон Фарадея:** при пропускании одного и того же количества электричества массы веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$\frac{m_{(-)}}{m_{(+)}} = \frac{M_{\text{э}(-)}}{M_{\text{э}(+)}}$$

где $m_{(-)}$ и $m_{(+)}$ – массы веществ, выделившихся на катоде и аноде, соответственно, г;

$M_{\text{э}(-)}$ и $M_{\text{э}(+)}$ – молярные массы эквивалента веществ, выделившегося на электродах, г/моль.

Если одно из выделяющихся на электроде веществ – газ, законы Фарадея могут иметь вид:

$$V = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

где V – объем вещества, выделившегося на электроде, л;

$V_{\text{э}}$ – эквивалентный объем вещества, выделившегося на электроде, л/моль.

$$\frac{m}{M_{\text{э}}} = \frac{V}{V_{\text{э}}}$$

где V и $V_{\text{э}}$ – объем вещества (л) и эквивалентный объем вещества (л/моль) выделившегося на одном электроде;

m и $M_{\text{э}}$ – масса (г) и молярная масса эквивалента (г/моль) вещества, выделившегося на другом электроде.

Поскольку в реально протекающих процессах возможны побочные реакции, эффективность процессов электролиза оценивают **выходом по току** – величиной, выражающей в процентах отношение количества фактически затраченного электричества к теоретически необходимому:

$$B_T = \frac{Q_{\text{факт}}}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Достаточно часто выход по току определяют как отношение массы фактически выделившегося на электроде вещества к массе, рассчитанной по закону Фарадея:

$$B_T = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Так как процессы электролиза расплавов и растворов принципиально отличаются друг от друга, рассмотрим эти процессы.

При **электролизе расплавов** образуются только ионы вещества, образующего расплав. Например, при расплавлении хлорида кальция происходит процесс его термической диссоциации по схеме:



При пропускании электрического тока начинается направленное движение ионов к соответствующим (инертным) электродам, в результате чего на электродах будут протекать следующие процессы:

Катод (–): $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}^0$ (восстановление)

Анод: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$ (окисление)

При электролизе расплавов оснований и кислородсодержащих солей на инертных электродах будут проходить следующие процессы:

➤ **Электролиз расплава NaOH:** на катоде будет происходить восстановление металла, на аноде – окисление кислорода гидроксогруппы

Катод (–): $\text{Na}^+ + 1\bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ (восстановление)

Анод: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (окисление)

➤ **Электролиз расплава Na₂SO₃:** на катоде будет происходить восстановление металла, на аноде – окисление аниона, так как сера в составе аниона находится в промежуточной степени окисления (S^{+4}):

Катод (–): $\text{Na}^+ + 1\bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ (восстановление)

Анод: $\text{SO}_3^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_3\uparrow^0$ (окисление)

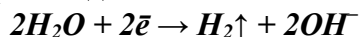
➤ **Электролиз расплава Na₂CO₃:** на катоде будет происходить восстановление металла, на аноде – окисление кислорода, входящего в состав аниона, так как углерод в составе аниона находится в высшей степени окисления (C^{+4}):

Катод (–): $\text{Na}^+ + 1\bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ (восстановление)

Анод: $2\text{CO}_3^{2-} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow$ (окисление)

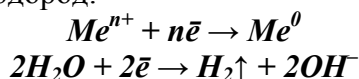
При **электролизе растворов** помимо ионов вещества, подвергающегося электролизу, в растворе присутствуют молекулы воды, которые также могут участвовать в процессе. Поэтому суще-

ствуется ряд закономерностей, описывающих процессы электролиза растворов. В зависимости от активности металла катодный процесс может выглядеть следующим образом. Катионы активных металлов, расположенных в ряду напряжений металлов включительно до алюминия, на катоде не разряжаются. Вместо этого на катоде происходит восстановление воды:

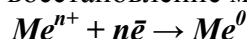


Поэтому электролиз, целью которого является получение активного металла, является энергозатратным и дорогостоящим процессом, поскольку необходимо использовать исключительно расплав.

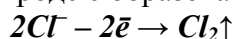
Для менее активных металлов (от марганца до свинца, включительно) катодный процесс зависит от концентрации раствора. Из концентрированных растворов на катоде восстанавливаются металлы, из разбавленных – металл и водород:



Катионы неактивных металлов, расположенных в ряду напряжений металлов правее свинца, легко разряжаются на катоде, и происходит восстановление металла:



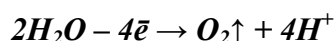
Протекание анодного процесса тоже имеет свои особенности. Анионы бескислородных кислот (HCl, HBr, HI, H₂S) разряжаются на электроде с образованием соответствующих молекул.



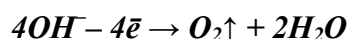
Исключение составляет HF.

Анионы кислородсодержащих кислот (и ион F⁻) на электроде не разряжаются, вместо этого происходит следующие процессы:

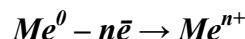
➤ в кислотной и нейтральной средах:



➤ в щелочной среде:



Все рассмотренные выше процессы имеют место при использовании инертных электродов. В случае использования растворимого анода металл, из которого выполнен анод, переходит в раствор, а на катоде происходит восстановление такого же количества металла. Окисление металла анода может быть выражено схемой:



Процессы электролиза широко используются как в промышленности, так и в аналитической химии, и других отраслях науки. Электролизом получают многие чистые вещества и соединения. Использование электролиза в цветной металлургии позволяет извлекать металлы из руд и проводить их очистку. Распространенным способом очистки металлов является их **электроаффинирование** – процесс электролиза с растворимым анодом. Также электролиз широко используется при нанесении металлических покрытий на различные поверхности. В данной области, называемой **гальванотехникой**, используется два основных метода. **Гальваностегия** представляет собой осаждение на поверхность материала или изделия металла, **гальванопластика** – это получение металлических рельефных копий с использованием процесса электролиза. Процессы электролиза положены в основу таких методов исследования, как кулонометрия, кондуктометрия, потенциометрия.

Высокомолекулярные соединения

Термин «полимерные материалы» объединяет весьма значительный по объему и чрезвычайно широкий по номенклатуре и способам применения класс синтетических материалов с разнообразными физическими, химическими, технологическими, потребительскими и эксплуатационными свойствами.

Синтетические полимерные материалы характеризуются сложным составом, обязательной частью которого является непосредственно синтетический полимер. Кроме него в состав могут входить наполнители и вещества, обеспечивающие широкий спектр технологических и потреби-

тельских качеств (текучесть, пластичность, негорючесть, долговечность, прочность, тепло- и электропроводность, звукопоглощение и т.п.).

Успехи развития полимерной отрасли обусловлены многими причинами, важнейшие из которых:

- технология ПМ позволяет варьировать их состав и свойства, создавая материалы, аналогов которым нет в природе;
- основное сырье для получения ПМ широко распространено и недорого (продукты нефте- и газопереработки – до 6%);
- технология синтеза ПМ не требует значительных затрат энергии, а вложения окупаются значительно быстрее, чем в других отраслях по производству материалов

Классификация полимерных материалов может быть основана на различных химических, физических, эксплуатационных и многих других признаках. Учитывая общий состав полимерных материалов – полимерное связующее и комплекс компонентов к нему – одним из способов классификации является выделение двух групп квалификационных признаков: для полимеров и для материалов на их основе.

Полимеры

По поведению при нагревании разделяются на термопласты и реактопласты.

Термопласты при повышении температуры сохраняют химическое строение, при этом вследствие ослабления физических межмолекулярных связей они размягчаются и расплавляются. При охлаждении межмолекулярные связи восстанавливаются, полимер затвердевает и восстанавливает свои исходные физические свойства. Такая особенность лежит в основе их дальнейшей (в том числе – многократной) переработки в изделия.

Реактопласты в процессе нагревания могут размягчаться, а при дальнейшем увеличении температуры деструктируют вследствие разрушения ковалентных химических связей. При этом изменяется химическое строение и состав полимера, необратимо утрачивающего исходные свойства. Поэтому при получении изделий возможна только однократная обработка реактопластов.

По способу синтеза полимеры разделяют на:

- получаемые по реакциям цепной полимеризации;
- получаемые по реакциям ступенчатой полимеризации;
- получаемые по реакциям поликонденсации;
- получаемые с использованием химических реакций модификации синтетических либо природных полимеров.

По особенностям химизма процесса полимеризации (далее) и по способам полимеризации в зависимости от агрегатного и фазового состояния.

Пластические массы

По виду связующего разделяются на термопластичные (термопласты) и термореактивные (реактопласты).

По содержанию наполнителя:

- Ненаполненные (только добавки)
- Низконаполненные (до 20%)
- Высоконаполненные (до 95%)

По морфологии наполнителя:

- Дисперснонаполненные
- Волокнонаполненные
- Армированные

По назначению:

- Общетехнические
- Инженерно-технические
- Высокопрочные конструкционные
- Со специальными свойствами.

Характерной особенностью полимера является то, что при образовании его молекулы соединяется большое количество одинаковых или разных молекул низкомолекулярных веществ – мо-

номеров. В результате появляется длинная цепная молекула, звенья которой соединены прочными химическими связями – макромолекула. Макромолекулы связываются между собой слабыми физическими межмолекулярными силами.

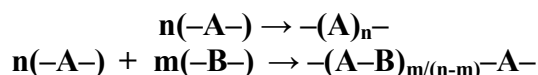
Число повторяющихся звеньев в макромолекуле определяет молекулярную массу полимера, которая может достигать миллионов углеродных единиц. Молекулярная масса полимера является некоторой усредненной величиной, т.к. полимер состоит из набора различных по размеру макромолекул.

Полимеры принято классифицировать по химическому составу и строению основной цепи. Если основная цепь макромолекулы состоит из атомов углерода, а боковые группы – атомы водорода или органические радикалы, полимер называют органическим. Если основная цепь составлена атомами кремния, фосфора и т.д., к которым присоединены органические радикалы, полимеры называют элементоорганическими. Если в основной цепи и боковых группах атомы углерода отсутствуют, полимер является неорганическим.

Полимеры, основные цепи которых состоят из одинаковых атомов, называют гомоцепными, из разных атомов – гетероцепными.

Наиболее широко распространены и изучены органические, в первую очередь – карбоцепные полимеры, основная цепь которых содержит только атомы углерода.

В отличие от природных полимеров, звенья искусственно полученных известны, как правило, заранее. Важнейшее влияние на свойства полимеров оказывает, в первую очередь, число функциональных групп, способных к участию в реакциях, в исходных мономерах. Образование полимерных соединений возможно лишь в том случае, когда взаимодействующие вещества как минимум бифункциональны:



Конечное состояние достигается, когда обе реакционные точки всех молекул В вступили в реакцию (при условии $m < n$). При таком бифункциональном взаимодействии образуются только линейные молекулы.

Но если число реакционных точек в мономерах будет больше 2, мы будем наблюдать совершенно иную картину: образование разветвленных структур или пространственных сеток.

Под пространственным строением макромолекулы понимают определенное расположение в пространстве атомов или атомных групп, связанных с главной цепью макромолекулы. В разветвленной структуре ветви могут быть разной длины, могут присоединяться к основной цепи в нескольких узлах, или же исходить из одного узла – форма макромолекулы при этом будет различной. При одинаковом химическом составе и молекулярной массе такие структуры будут являться изомерами, определяющими существенные различия в свойствах полимеров. Количество изомеров может увеличиваться и за счет порядка присоединения звеньев на линейных участках. Звенья могут присоединяться регулярно: конец одного звена (хвост) – к началу другого (голова) или нерегулярно: $X-G-G-G-X$. Кроме того в макромолекуле боковые группы основной цепи могут иметь регулярное или нерегулярное пространственное расположение. Регулярное пространственное расположение боковых групп определяет стереорегулярность цепей полимеров. Полимер называется **стереорегулярным**, если заместители R в основной цепи макромолекул расположены упорядоченно.

Выделяют изотактические и синдиотактические стереорегулярные полимеры и атактические нерегулярные полимеры.

Полимеры с линейной и разветвленной структурой макромолекул называют термопластами.

Помимо линейных и разветвленных полимеры могут быть сетчатыми – обычно они состоят из макромолекул, соединенных между собой поперечными ковалентными связями. Образование сетчатой структуры оказывает решающее влияние на физические, механические и химические свойства полимерных материалов. Например, в вещество, состоящее из линейных или разветвленных молекул, растворители могут диффундировать между молекулами: молекулы полимера будут окружены слоем молекул растворителя. Чем больше будет растворителя, тем молекулы полимера больше отделяются друг от друга, а их взаимное влияние уменьшается – их твердого тела образу-

ется раствор. То есть, полимеры с линейной и разветвленной структурой более способны к растворению, чем сетчатые полимеры (нерастворимы и даже неспособны к набуханию).

Аналогичные явления наблюдаются и при нагревании. При комнатной температуре линейные и разветвленные полимеры, в основном, твердые. Но при повышении температуры тепловое движение молекул усиливается, вещество легче поддается деформации при внешних воздействиях. Поэтому линейные и разветвленные полимеры термопластичны, а сетчатые – неплавки.

Получение полимеров происходит в реакциях **поликонденсации**, сопровождающихся отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (H_2O) и **полимеризации** – реакции, протекающей без отщепления каких-либо веществ.

Реакция поликонденсации, начальная стадия которой приведена на схеме, является ступенчатой, причем все ступени роста молекул характеризуются приблизительно одинаковыми значениями энергии активации.

При полимеризации энергия активации первой ступени гораздо выше, чем последующих, поэтому реакцию полимеризации относят к цепным реакциям.

Реакция поликонденсации обладают следующими особенностями:

- Поскольку в ходе реакции поликонденсации образуется низкомолекулярный продукт, который легко отделяется, то по количеству данного продукта можно легко определить количество ступеней реакции и длину макромолекулы.
- Так как поликонденсация – реакция ступенчатая, она может быть в любой момент прервана и после любого промежутка времени снова запущена. Таким образом, можно получить продукты конденсации, соответствующие заданным условиям: растворимость, вязкость, температура размягчения, текучесть и т.д. Окончательная конденсация может проводиться в тот момент, когда это удобно, что особенно важно при отверждении смол.
- Часть реакций поликонденсации характеризуется установлением равновесия в тот или иной момент. Самым легким способом смещения этого равновесия является удаление воды испарением, поэтому поликонденсация проводится при повышенной температуре и пониженном давлении (особенно – реакция этерификации).

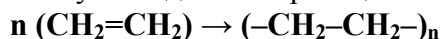
Важнейшими продуктами поликонденсации являются полиамиды, получаемые из дикарбоновых кислот и диаминов. Полиамиды применяют для изготовления синтетических волокон (нейлон, игамид), которые, в свою очередь, широко используются в производстве пластмасс.

Следующая технически важная группа продуктов поликонденсации – полиэфиры, используемые в лакокрасочной промышленности. Ненасыщенные полиэфиры, имеющие двойные связи, способны к дальнейшей полимеризации и используются в качестве заливочных масс.

Особый класс продуктов поликонденсации представляют кремнийорганические материалы, обладающие повышенной нагревостойкостью.

Огромное значение имеют продукты конденсации формальдегида – аминопласты (карбамидные смолы) и фенопласты, используемые в качестве электроизоляционных материалов.

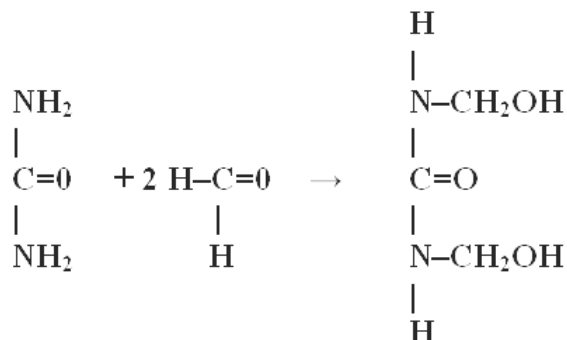
Полимеризация представляет собой объединение низкомолекулярных соединений без выделения побочных продуктов. Поэтому полимеры имеют такой же элементный состав, как и исходные продукты. Наиболее широко используются для этих реакций вещества с двойной связью:



При этом образованное вещество становится предельным.

Кроме соединений с двойной связью в полимеризацию могут вступать циклические соединения с легко разрывающимся циклом:

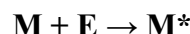
Механизм полимеризации заключается в следующем. Сначала одна отдельная молекула активируется (переходит в состояние с более высокой энергией). Такое состояние достигается различными способами. Активированная молекула способна к взаимодействию с другой молекулой,



причем состояние активации передается полученному димеру и т.д. до тех пор, пока реакция не прекратится.

При полимеризации различают 3 типа реакций, протекающих с приблизительно постоянной скоростью:

1. Активация:



В отличие от поликонденсации, где реакционная точка предопределена и продукты реакции могут быть известны заранее, при полимеризации активация может происходить разными способами и в различных местах, что затрудняет установление продуктов реакции.

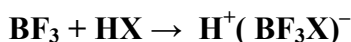
Активация может быть

- радикальной (за счет взаимодействия с радикалом или атомной группировкой, имеющей неспаренные электроны). В зависимости от вида физического воздействия на мономер при иницировании различают термическую, радиационную и фото- радикальную полимеризацию. Иницирование также может быть химическим. Например, радикалы могут образовываться при разложении перекисей.



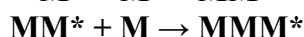
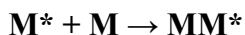
За счет радикальной полимеризации получают большую часть современных синтетических полимеров. Основной недостаток – не позволяет получать гомо- и сополимеры с заданной молекулярной массой и структурой.

- катионной (под действием кислот). Наиболее широко распространено использование BF_3 как катализатора процесса:



- анионной (в настоящее время практически не используется) – под действием веществ, являющихся донорами электронов (щелочные металлы, щелочи и т.п.). Например, катион натрия – такая активация использовалась для полимеризации бутадиена (каучук «буна»).

2. Процесс роста (развитие цепи): взаимодействие активированной молекулы (M^*) с другими мономерами:



Растущая цепь может реагировать сама с собой (образование колец) или с другой цепью (с образованием боковых цепей). Еще более обширны возможности для полимеризации веществ, содержащих более одной способной к полимеризации группы. Уже небольшое добавление таких соединений может привести к образованию пространственной структуры и получению нерастворимого конечного продукта.

3. Процесс обрыва – окончание роста цепи при прекращении состояния активации, после исчерпания мономера.

Если в реакции полимеризации участвуют мономеры одного вида, то полученные продукты называют гомополимерами.

Большой интерес представляет полимеризация смеси различных веществ. Продукты таких реакций обладают свойствами, отличными от свойств продуктов, полученных из различных мономеров, каждый из которых полимеризовался изолированно. Большое техническое значение совместной полимеризации заключается в почти неограниченном разнообразии продуктов при варьировании характера и количества исходных мономеров. Продукты совместной полимеризации называют *сополимерами*.

Области применения полимеров во многом определяются их физическими свойствами.

Высокомолекулярные соединения, в отличие от низкомолекулярных, могут находиться только в двух агрегатных состояниях: в *твердом* и *жидком*. Что же касается фазовых состояний, то полимеры бывают *аморфными* (от греч. – бесформенный) или *кристаллическими*.

Аморфное строение имеют полимеры, макромолекулы которых расположены неупорядоченно, хаотично. Такое состояние характерно для макромолекул нерегулярного строения. Например, аморфными являются атактический полипропилен, многие каучуки. Аморфные полимеры – мяг-

кие, эластичные материалы. Они могут существовать в трех *физических состояниях* – вязкотекучем, высокоэластическом и стеклообразном.

Вязкотекучие полимеры, имеющие аморфное строение (например, низкомолекулярный полиизобутилен, фенолформальдегидные полимеры – резолы), необратимо изменяют свою форму под воздействием даже незначительных механических нагрузок.

Высокоэластические полимеры (эластомеры), имеющие в ненапряженном состоянии аморфное строение (например, каучуки и резины), подвергаются обратимой деформации под воздействием небольших нагрузок. Такие полимеры не имеют вязкого течения ни в растянутом состоянии, ни после снятия напряжения. Высокоэластическими становятся многие твердые полимеры (полистирол, поливинилхлорид и др.) при нагревании.

Высокоэластические полимеры занимают промежуточное положение между аморфными и кристаллическими полимерами.

Стеклообразные полимеры – твердые высокомолекулярные соединения, не успевшие при охлаждении закристаллизоваться, но потерявшие текучесть. Они имеют аморфное или кристаллическое строение и мало изменяют свою форму даже при больших нагрузках. После устранения напряжения эти полимеры способны восстанавливать свою первоначальную форму.

Полимеры, которые переходят из высокоэластического состояния в стеклообразное при температурах ниже комнатной, относят к *эластомерам*, а при более высоких температурах – к *пластикам* (например, поливинилхлорид или фенопласты).

Линейные полимеры, обладая большой прочностью, эластичностью, могут образовывать растворы с высокой вязкостью. Это связано с высокой степенью ориентации линейных макромолекул друг относительно друга и их довольно плотной упаковкой.

Разветвленные полимеры обладают иногда даже большей растворимостью, чем линейные. Степень разветвленности определяет их прочность и вязкость растворов. Полимеры с высокой степенью разветвления образуют растворы с пониженной вязкостью, что объясняется меньшей гибкостью макромолекул, а значит и незначительной их асимметрией. С увеличением степени разветвленности макромолекул полимеры, как уже говорилось, становятся похожими на обычные вещества.

Сетчатые полимеры по свойствам резко отличаются от линейных и разветвленных полимеров. Они не растворяются и не плавятся без разложения, практически не кристаллизуются.



В процессе эксплуатации изделий из полимерных материалов, а также при химических превращениях и переработке полимерных продуктов происходит постепенное их разрушение – *деструкция*. Этот процесс протекает обычно с разрывом связей основной макромолекулярной цепи, что и приводит к понижению молекулярной массы полимера (часто без изменения его химического состава).

Химическая деструкция может протекать под воздействием химических реагентов – воды, спиртов, кислот, щелочей, аминов, фенолов, аммиака, кислорода и др. Наиболее распространенным видом химической деструкции является гидролиз.

Механическая деструкция происходит вследствие приложения механических напряжений. Это один из часто встречающихся видов деструкции полимеров, так как они при эксплуатации могут подвергаться самым различным видам деформации.

При механической деструкции (особенно в случае приложения больших нагрузок) происходит изменение структуры и свойств полимеров, связанное с разрывом макромолекул. Такой разрыв в присутствии кислорода воздуха способствует возникновению свободных радикалов, которые инициируют цепной процесс окислительной деструкции. Это вызывает еще более глубокие изменения и разрушения полимеров.

Окислительная деструкция характерна как для гетероцепных, так и для карбоцепных полимеров. Этот вид деструкции протекает по свободнорадикальному цепному механизму. Чаще всего полимер подвергается одновременному действию кислорода и тепла. При этом происходит так называемая термоокислительная деструкция, имеющая также цепной механизм. Скорость окислительной деструкции зависит от строения полимеров. Так, полимеры, содержащие в цепи кратные связи, быстрее подвергаются деструкции, чем предельные.

Термическая деструкция протекает при нагревании полимеров и в значительной степени зависит от их химического строения. Этот процесс идет по радикальному механизму и сопровождается разрывом связей, а также снижением молекулярной массы полимера. Термическая деструкция ускоряется в присутствии соединений, легко распадающихся на свободные радикалы. При повышенной температуре скорость деструкции возрастает.

Фотохимическая деструкция требует особого внимания. Изделия из полимерных материалов при эксплуатации на воздухе практически всегда подвергаются действию света. Это приводит к преждевременному «старению» полимера, связанному с разрывом макроцепи под действием энергии света с длиной волны от 300 до 400 нм. В реальных условиях необходимо учитывать и влияние кислорода воздуха, который способствует окислению полимера (фотоокисление). Фотохимическая деструкция вызывает необратимые изменения в полимере. Наиболее страдают от фотоокисления пленочные и текстильные материалы. Следует добавить, что фотохимическая деструкция зависит от продолжительности и интенсивности освещения.

Радиационная деструкция происходит под влиянием нейтронов, а также альфа-, бета- и гамма-излучения. В результате разрываются химические связи с образованием низкомолекулярных продуктов и макрорадикалов, участвующих в дальнейших реакциях. Облучение полимеров изменяет их свойства с образованием двойных связей или пространственных структур или приводит к деструкции. Но иногда происходит и улучшение качеств облучаемого полимера. Например, полиэтилен после радиационной обработки приобретает высокую термо- и химическую стойкость. Радиоактивное излучение, ионизируя полимерные материалы, способно вызывать в них и ионные реакции.

Биологическая деструкция полимеров (например, нитрата целлюлозы, поливинилацетата, казеина и некоторых натуральных и искусственных каучуков) может вызываться некоторыми микроорганизмами. Однако многие полимеры (полиэтилен, полистирол, тефлон и др.) устойчивы к действию биологических факторов, что необходимо учитывать при выборе полимерных материалов для соответствующих видов и условий эксплуатации.

Идентификация и анализ веществ

Аналитическая химия выявляет химическую характеристику веществ, т.е. устанавливает их количественный состав, а также определяет количественное соотношение компонентов, из которых эти вещества состоят. В аналитическом смысле компоненты – это атомы, ионы, функциональные группы, химические соединения или отдельные фазы.

В соответствии с двусторонним характером решаемых задач аналитическая химия разделяется на 2 основные части: количественный и качественный анализ. Цель качественного анализа заключается в обнаружении и идентификации компонентов в анализируемой пробе. Количественный анализ заключается в определении абсолютных количеств компонентов в пробе или соотношений, в которых они там присутствуют. Данные качественного анализа выражаются символами найденных в пробе компонентов, результаты количественного анализа представляют в виде чисел с указанием единиц измерения.

Методы аналитической химии разделены на 3 основные группы: химические, физико-химические и физические. В основе химических методов лежат определенные реакции. В качественном анализе это характерные аналитические реакции, в количественном – реакции, в ходе которых возможно определение таких характеристик как объем или масса компонентов. Физико-химические методы анализа базируются на свойствах веществ, зависящих, в первую очередь от валентных электронов. Эти методы позволяют сделать необходимые выводы на основании измерения электрохимических параметров: окислительно-восстановительного потенциала системы, зависимости тока, проходящего через раствор, от приложенной разности потенциалов; оптические свойства, связанные с поглощением и излучением света; кинетические и термодинамические характеристики: скорость реакции, тепловой эффект. Физические методы анализа основаны на свойствах, не связанных с поведением валентных электронов в атомах. К ним относятся различные характеристики рентгеновского или радиоактивного излучения.

При такой классификации возникает трудность со строгим разделением методов анализа. Обычно физические и физико-химические методы объединяют в общую группу физических или инструментальных методов.

Существует другая классификация методов анализа, в основе которой лежит понятие пробы, используемой для анализа. Аналитические методы в этом случае разделяют на макро-(масса пробы 0,1 – 1 г, иногда - до 3 г), полумикро- (масса пробы 0,012 - 0,1 г), микро- (масса пробы 0,001 – 0,01 г) и ультрамикро- (масса пробы менее 0,001 г) методы. Содержание определяемых компонентов в пробе позволяет разделить эти компоненты на главные, которых в пробе содержится более 1% и второстепенные – от 0,01 до 1 %%. Если в пробе содержание компонента менее 0,01%, такие компоненты называют микрокомпонентами или следами.

Задача полного **качественного анализа** заключается в определении химического состава образца, т.е. его компонентов. Такой метод используется весьма редко, например, в том случае, если требуется изучить новый неизвестный минерал, выполнить криминалистический анализ и т.п. Более часто используется так называемый частичный анализ, заключающийся в определении наличия или отсутствия одного или нескольких предполагаемых компонентов в пробе.

Качественный анализ может быть элементарным, функциональным или молекулярным. Для элементарного анализа считается достаточным определение в пробе ее элементов, например лития, кислорода, азота. Функциональный анализ предполагает определение типа функциональной группы, входящей в пробу: альдегидной, карбонатной, гидроксидной или др. Молекулярный анализ подразумевает определение полного состава соединений с указанием функциональных групп.

Для более полной идентификации используются комплексные физико-химические и физические методы.

Если в результате анализа требуется идентификация отдельной фазы (чаще всего – твердой) в сложной гетерогенной системе, говорят о фазовом анализе.

Сложность качественного анализа также зависит от того, какие компоненты в пробе необходимо определить: главные, второстепенные или следы.

При проведении качественного анализа необходимо также учитывать, какие вещества – органические или неорганические – необходимо идентифицировать. Проблема заключается в том, что эти классы веществ отличаются растворимостью в различных растворителях, летучестью при нагревании, отношением к различным реагентам.

Для выполнения качественного анализа используют химические и физические свойства веществ. Использование химических свойств основывается на способности веществ вступать во взаимодействия с другими определенными веществами. Подобное взаимодействие, по результату которого можно судить о присутствии определенного вещества в смеси, называется аналитической реакцией. Вещество, с которым происходит подобное взаимодействие, называют реактивом.

Характерными свойствами, по которым оценивается наличие искомого вещества, могут быть: изменение окраски – цветные реакции, образование осадка – реакция осаждения, выделение газа со специфическим запахом или другими свойствами или образование продукта реакции с характерными кристаллическими формами.

№	Тип реакции	Уравнение	Наблюдаемые изменения
1	Цветная реакция	$\text{Fe}^{3+} + \text{CNS}^- = \text{тиоцианатный комплекс железа (III)}$	Образуется раствор кроваво-красного цвета
2	Реакция осаждения	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HNO}_3$	Образуется белый осадок
		$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$	Образуется белый творожистый осадок
3	Выделение газа	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH} = \text{NH}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Выделение газообразного аммиака (запах), влажная лакмусовая бумажка меняет цвет с красного на синий
4	Образование кристаллов		Образование игольчатых кристаллов гипса

Так как большинство аналитических реакций проводится в растворах, анализ называется мокрым. Наиболее часто мокрый анализ используется для идентификации неорганических веществ, в основном - сильных электролитов для определения в их составе катионов и/или анионов. При помощи последовательных операций катионы разделяются на группы, состоящие из нескольких ионов с близкими свойствами. В дальнейшем для каждой отдельно взятой группы доказываются наличие (отсутствие) предполагаемых ионов. Эта разновидность мокрого анализа называется систематическим анализом. Иногда для идентификации веществ возможно проведение дробного мокрого анализа, в ходе которого не требуется предварительное отделение определяемого иона в группу.

Для определения свойств образца по отношению к нагреванию или растворителю используют сухой анализ. Его также называют предварительным. Это название появилось вследствие того, что сухой анализ обычно проводится перед мокрым для получения ориентировочной информации об исследуемом образце.

По количеству анализируемых веществ в пробе в качественном анализе наиболее широко используются полумикрометоды, позволяющие проводить анализ малых количеств вещества с использованием несложных технических приспособлений. Реакции проводятся в химических пробирках небольшого объема, куда помещают одну или несколько капель пробы. Широко используется также капельный анализ, когда капля исследуемого вещества помещается на приборное стекло или керамическую подложку и для идентификации используется капля реактива. Возможно проведение капельных реакций, особенно цветных, на специальной фильтровальной бумаге. Если в ходе аналитической реакции предполагается образование кристаллов, требующих идентификации под микроскопом, реакции проводятся на предметном стекле.

Для успешного проведения качественного анализа необходимо учитывать также следующие условия: количество вещества в пробе для выбора метода; возможность присутствия в пробе катионов или анионов одной группы; реакцию среды; температуру и др.

С помощью **количественного анализа** можно определить, какое количество того или иного компонента находится в анализируемой смеси. При этом устанавливается либо абсолютное содержание компонента в смеси, либо его относительное содержание, т.е. доля. Для твердых анализируемых веществ обычно определяются массовые доли (проценты), для жидких – концентрации (моль/л, г/л и т.п.).

В зависимости от характера определяемого свойства методы количественного анализа могут быть весовыми, объемными, оптическими, электрохимическими, магнитными, кинетическими и др. Весовые и объемные методы обычно объединяют в группу классических (химических) методов анализа, остальные рассматривают как инструментальные (физические) методы.

При проведении количественного анализа количество компонента практически невозможно определить без погрешности. Поэтому для количественного анализа существует понятие ошибки. По характеру ошибки разделяют на систематические и случайные. Систематические ошибки можно предвидеть и учесть, так как их появление связано с конкретными известными причинами. Если систематические ошибки связаны с использованием определенных методов, их называют методическими. Если появление ошибки связано с выполнением различных операций при анализе

(рассыпание, разбрызгивание при нагревании, фильтровании или перемешивании), такие ошибки называют оперативными погрешностями. Существуют также личные ошибки, появляющиеся в результате физиологических особенностей экспериментатора (слабое зрение, плохое различение цветов и т.п.).

Появление случайных ошибок связано с влиянием неконтролируемых параметров (колебания температуры окружающей среды, случайные вибрации, изменение напряжения в сети и проч.). Эти ошибки очень сложно предвидеть и практически нельзя учесть.

Весовой анализ (гравиметрия). Определяемый компонент отделяют от остальных компонентов путем превращения его в определенное химическое соединение с точно известным составом. Количество этого компонента в пробе определяют взвешиванием, далее определяют массу компонента в анализируемом веществе. Определяемый компонент можно отделить, осаждая его в виде малорастворимого соединения. Затем полученный осадок отделяется фильтрованием от всего реакционного объема, высушивается, прокаливается до постоянной массы и взвешивается. Этот способ носит название осадочного весового анализа и используется наиболее широко.

Возможно также определение количества искомого вещества в растворе при использовании электролиза. Такой метод называется электроаналитическим весовым методом.

В ряде случаев для выполнения весового анализа можно использовать летучесть веществ при определенной температуре и условиях. Например, содержание влаги (воды) в образце вещества, в котором не содержится других легколетучих примесей, можно определить двукратным взвешиванием пробы до и после прокаливания при температуре 110 °С.

Объемный анализ (титриметрия). Принцип объемного анализа заключается в том, что к взвешенной пробе анализируемого вещества, растворенного в подходящем растворителе или к точно отмеренному объему раствора добавляют по каплям раствор реактива с точно установленной концентрацией. Этот процесс производится до тех пор, пока определяемый компонент практически полностью не израсходуется на проводимую реакцию. Количество компонента вычисляют на основании объема израсходованного реактива. Данная операция называется титрованием, а прибавляемый к анализируемому раствору реактив – титрантом. Момент процесса титрования, в который количество анализируемого вещества точно эквивалентно количеству титранта, называется точкой эквивалентности. В некоторых случаях (использование многоосновных кислот или многокислотных оснований) точек эквивалентности может быть несколько.

Так как физическим свойством, определяемым в этом виде анализа, является объем, метод количественного анализа называется объемным. Для проведения такого анализа необходимо выполнение ряда условий: необходимы подходящие измерительные сосуды, точное определение концентрации титранта и средство для точного и удобного установления точки эквивалентности. Точка эквивалентности, как правило, определяется визуально по резкому изменению какого-либо свойства системы: определяемое вещество – титрант. Чаще всего это достигается использованием специального вещества – индикатора. Таким свойством может быть появление, изменение или исчезновение окраски, образование или растворение осадка. Момент прекращения титрования называется конечной точкой титрования и, в идеальном варианте, совпадает с точной эквивалентности.

Все титриметрические методы разделяют на 2 группы.

1. Методы, основанные на реакциях обмена или соединения. К этим методам относятся:
 - кислотно-основной метод (нейтрализация), использующий кислотно основное взаимодействие
 - осадочный метод (осаждение), в котором используется образование малорастворимых соединений
 - комплексонометрический метод, использующий реакции образования устойчивых комплексных соединений.
2. Методы, в основе которых лежат реакции переноса электронов (окислительно-восстановительные реакции).

Титрование также может быть прямым или обратным (остаточным). При *прямом титровании* определяемое вещество титруют раствором титранта известной концентрации. При *обратном титровании* к анализируемой пробе прибавляют определенный объем титранта, взятый в избытке.

Т.о., после полного взаимодействия в растворе остается свободный титрант, который титруется другим раствором известной концентрации. Разность между первоначальным объемом титранта и его непрореагировавшим избытком и позволяет определить объем анализируемого вещества.

Электрохимические методы химического анализа основаны на измерении электрического тока или потенциала электрода, возникающих или изменяющихся при протекании химических или электрохимических реакций. Обычно эти методы используют для определения металлов. Наиболее широко распространены вольтамперометрия (в том числе, – полярография), а также потенциометрия и кулонометрия.

При *вольтамперометрических* (взаимозависимость силы тока и потенциала) определениях постепенно увеличивают напряжение между двумя электродами, помещенными в раствор определяемого элемента или соединения, и измеряют силу тока, протекающего через раствор. При определенном значении потенциала ион определяемого элемента начинает восстанавливаться и ток резко возрастает. На кривой зависимости силы тока от напряжения – полярограмме – появляется «волна», высота которой пропорциональна концентрации иона.

Потенциометрия – электрохимический метод, основанный на зависимости равновесного электродного потенциала E от термодинамической активности компонентов электрохимической реакции. Эта зависимость описывается уравнением Нернста.

Различают потенциометрическое титрование и прямую потенциометрию, самое известное приложение которой – определение концентрации ионов водорода при помощи стеклянного индикаторного электрода (*pH-метрия*).

В *кулонометрии* измеряют количество электричества, затраченное на проведение электрохимической реакции. Можно фиксировать потенциал, а сила тока будет изменяться – это кулонометрия при постоянном потенциале. Можно стабилизировать силу тока – мы получим кулонометрию при постоянной силе тока. В обоих случаях количество затраченного электричества зависит от содержания определяемого соединения и служит его мерой. В основе метода – использование законов Фарадея.

В основе следующего электрохимического метода – *кондуктометрии* – лежит измерение электропроводности. В определенных условиях электропроводность раствора или расплава четко зависит от концентрации определяемого компонента. Для измерения электропроводности используют приборы – кондуктометры.

Для определения величины pH существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический. *Колориметрический метод* основан на изменении окраски индикатора, добавленного к исследуемому раствору, в зависимости от величины pH. Этот метод недостаточно точен, так как дает значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (менее 30 мг/л) и при определении pH окрашенных и мутных вод. Метод нельзя применять для вод, содержащих сильные окислители или восстановители.

Потенциометрический метод намного точнее, лишен в значительной мере всех перечисленных недостатков, но требует оборудования лабораторий специальными приборами – pH-метрами. Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения. Электрод сравнения иногда называют вспомогательным электродом.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ

Лабораторные занятия – форма учебного процесса, построенная на практической обработке полученных знаний путем проведения различных лабораторных испытаний. Выполнение лабораторных работ по химии является одной из форм аудиторной работы студентов и служит для достижения нескольких образовательных целей. Основная цель лабораторных занятий заключается в формировании навыков экспериментальной работы, обработки и анализа полученных данных; углубление, развитие и систематизация химических знаний о строении и реакционной способности важнейших классов неорганических соединений, протекании электрохимических процессов, свойствах и применении химических соединений. Лабораторный практикум способствует расширению, систематизации и закреплению теоретического материала, является источником получения новых знаний, формирования практических умений и навыков. При проведении лабораторных работ студенты получают наглядное представление о химических процессах и явлениях, осваивают приемы экспериментальной работы, учатся наблюдать, интерпретировать полученные результаты, делать обобщения и выводы.

Тематика лабораторных работ по химии охватывает все основные разделы курса и соответствует последовательности рассмотрения лекционного материала. Перед выполнением лабораторного практикума студент знакомится с правилами техники безопасной работы в химической лаборатории, лабораторным оборудованием. Выполнение лабораторных работ начинается с изучения свойств основных химических законов и основных классов химических соединений, что является необходимым условием для успешного проведения любого химического эксперимента. Следующие работы направлены на экспериментальное исследование закономерностей протекания химических процессов, явлений в растворах, окислительно-восстановительных и электрохимических процессов. При выполнении лабораторных работ изучаются свойства неметаллов, металлов и их соединений.

Лабораторный практикум предполагает выполнение следующих работ:

№	Наименование темы
1	Стехиометрические законы химии. Классификация и свойства неорганических соединений
2	Строение атома
3	Химическая связь
4	Определение тепловых балансов реакций. Возможности протекания химических реакций.
5	Скорость химических реакций. Химическое равновесие.
6	Процессы в растворах: диссоциация и гидролиз
7	Получение и свойства коллоидных растворов
8	Окислительно-восстановительные реакции. Коррозия металлов
9	Металлы и неметаллы

Процесс выполнения лабораторного практикума направлен на решение следующих задач:

- изучение основных химических законов, теорий, понятий и явлений;
- экспериментальное подтверждение теоретических положений химической науки;
- развитие представлений о генетических связях между отдельными классами соединений;
- формирование навыков экспериментального получения количественных данных и проведения расчетов на их основе;
- изучение методик обработки экспериментальных данных, анализа результатов и построения выводов на их основе
- формирование способности использовать химические знания для решения прикладных задач в учебной и профессиональной деятельности.

Каждая лабораторная работа выполняется в течение 2 часов. До начала занятия студенту необходимо ознакомиться с теоретическим материалом, соответствующим данной теме.

Выполнение работы включает несколько этапов:

формулировка и обоснование цели работы;
определение теоретического аппарата применительно к данной теме;
выполнение задания;
анализ результатов;
практическое применение изученной методики (выводы);
защита работы.

Общие требования к содержанию отчета по каждой лабораторной работе предполагают следующие обязательные пункты:

- название работы
- цель работы
- содержание опыта
- наблюдения
- обработка полученных результатов
- выводы

Каждая лабораторная работа защищается студентами во внеаудиторное время. Для подготовки к защите студент рассматривает теоретический материал, предваряющий данную работу и контрольные вопросы, на основании которых и производится защита.

Рейтинговая оценка за работу включает в себя оценку за выполнение работы, за предоставленный отчет по работе и оценку за защиту.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Самостоятельная работа – это вид учебной деятельности, которую студент совершает в установленное время и в установленном объеме индивидуально или в группе, без непосредственной помощи преподавателя (но при его контроле), руководствуясь сформированными ранее представлениями о порядке и правильности выполнения действий.

Объем самостоятельной работы студентов определяется учебным планом. Самостоятельная работа включает в себя подготовку к практическим занятиям, в том числе – самостоятельное изучение теоретического материала, выполнение конспектов, подготовку и сдачу коллоквиумов, выполнение индивидуальных домашних заданий. Общая схема (содержание) самостоятельной работы представлена рабочей программой по дисциплине.

Результаты выполнения самостоятельной работы учитываются в индивидуальном рейтинге студентов.

Цели и задачи самостоятельной работы:

- расширение и углубление теоретических знаний;
- формирование и развитие навыков самостоятельной работы с литературными и Internet-источниками информации;
- формирование способности к приобретению новых профессиональных знаний с использованием современных образовательных и информационных технологий;
- формирование способности к самостоятельному применению методов и средства познания, обучения и самоконтроля для приобретения новых знаний и умений в областях, непосредственно не связанных со сферой профессиональных компетенций;
- привитие навыков анализа, синтеза, сравнения, обобщения и использования полученной информации;
- приобретение практических навыков работы с документами разного уровня сложности и навыков конспектирования;
- приобретение навыков использования полученной информации в соответствии с поставленными задачами и с учетом действующего законодательства РФ в области авторских прав

Способы организации самостоятельной работы

- работа с литературными источниками информации;
- работа с Internet- источниками информации и электронными библиотеками;
- поиск источников информации для решения поставленных вопросов;
- обработка полученной информации с учетом поставленных задач и с учетом действующего законодательства РФ в области авторских прав.

Формами контроля над самостоятельной работой студентов являются промежуточные тестовые задания и ряд вопросов к практическим занятиям, коллоквиумам и к экзамену, поскольку далеко не все темы рассматриваются не только в лекциях, но и на практике.

Конспекты

Первой формой самостоятельной работы, с которой знакомится студент при изучении дисциплины «Химия», является составление конспектов. Работа над конспектами направлена на углубление, развитие и систематизацию знаний, необходимых для формирования целостных и объективных представлений в области изучаемой дисциплины, но дополнительных к знаниям, приобретаемым в ходе аудиторной работы (лекции, практические и семинарские занятия, лабораторные работы).

При изучении дисциплины «Химия» студенты выполняют 8 конспектов, темы которых перечислены ниже.

Конспекты выполняются в отдельной тетради в соответствии с содержанием дисциплины, изложенным в рабочей программе и предлагаемым планом. Список рекомендованной для выполнения конспектов литературы приведен в рабочей программе по дисциплине.

При выполнении конспектов студент имеет право использовать не только рекомендуемые, но и другие источники информации, в том числе – Интернет-ресурсы. В конце каждого конспекта приводится перечень использованных источников.

1. Модели атома. Корпускулярно-волновой дуализм микрообъектов

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать: основные положения теории строения атома (ядра и состояния электронов);

уметь: описывать строение атомов элементов и объяснять периодичность изменения их свойств.

План конспекта

- 1) Атомизм Левкиппа-Демокрита
- 2) Атомно-молекулярное учение
- 3) Модель атома Томсона, ее достоинства и недостатки
- 4) Модель атома Резерфорда
- 5) Модель атома Бора, ее противоречия
- 6) Корпускулярно-волновой дуализм микрообъектов. Уравнение волны де Бройля
- 7) Соотношение неопределенностей Гейзенберга. Принцип дополнительности Бора

2. Ядерные реакции

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать: взаимопревращения элементарных частиц, явление естественной радиоактивности, ее вероятностный характер; основные виды радиоактивного распада; цепной характер деления ядер урана; термоядерные реакции, необходимые для них условия; относительные величины энергий реакций ядерного синтеза, деления ядер, химических процессов (в сравнении);

уметь: писать уравнения ядерных реакций в полном и сокращенном виде.

План конспекта

- 1) Определение
- 2) Примеры реакций с уравнениями:
 - реакции под действием α -частиц
 - реакции под действием протонов
 - реакции под действием дейтронов
 - реакции под действием нейтронов
 - реакции под действием фотонов
- 3) Синтез элементов
- 4) Ядерные реакции в природе

3. Элементарные частицы

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать: основные элементарные частицы, критерии их классификации и свойства; фундаментальные частицы.

План конспекта

- 1) Эволюция понятия «элементарная частица»
- 2) Виды взаимодействия элементарных частиц
- 3) Классификация элементарных частиц
 - по величине спина
 - по видам взаимодействий
- 4) Свойства элементарных частиц

4. Основные типы дисперсных систем, их свойства и применение:

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать: свойства и методы получения дисперсных систем; положения теории строения коллоидных растворов; свойства коллоидных растворов (молекулярно-кинетические, оптические, электрические, агрегативная устойчивость);

уметь: классифицировать дисперсные системы и характеризовать их свойства; составлять схемы и определять качественные и количественные характеристики коллоидных растворов; описывать свойства и определять области применения коллоидных растворов.

План конспекта

- 1) Количественные характеристики дисперсных систем
- 2) Способы классификации дисперсных систем
- 3) Методы получения дисперсных систем
- 4) Свойства дисперсных систем:
 - электрокинетические свойства
 - кинетическая устойчивость
 - агрегативная устойчивость
- 5) Отдельные представители дисперсных систем:
 - суспензии,
 - эмульсии,
 - гели и студни,
 - пены,
 - аэрозоли

5. Коррозия металлов и методы борьбы с ней

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать: основные положения теории электрохимических процессов;

уметь: составлять уравнения процессов, протекающих при коррозии, рассчитывать их количественные характеристики.

План конспекта

- 1) Классификация коррозионных процессов
- 2) Электрохимический коррозионный процесс
 - общая характеристика
 - коррозионный процесс с водородной деполяризацией
 - коррозионный процесс с кислородной деполяризацией
 - анодная реакция растворения металлов
 - пассивность
- 3) Коррозия металлов в природных и техногенных средах
- 4) Методы защиты от коррозии
- 5) Электрохимическая защита:
 - катодная
 - протекторная
 - анодная
 - кислородная
- 6) Неметаллические материалы и защитные покрытия

6. Основные свойства металлов

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать: электронное строение атомов и химические свойства металлов и их соединений;

уметь: составлять химические уравнения, описывающие свойства металлов.

План конспекта

- 1) Положение металлов в Периодической системе химических элементов
- 2) Физические свойства металлов
- 3) Химические свойства металлов:
 - взаимодействие металлов с водой
 - взаимодействие металлов с кислотами
 - взаимодействие металлов с солями
 - оксиды и гидроксиды металлов, их свойства
- 4) Методы получения металлов

7. Основные свойства неметаллов

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать: электронное строение атомов и химические свойства неметаллов и их соединений;

уметь: составлять химические уравнения, описывающие свойства неметаллов и их соединений.

План конспекта

- 1) Положение неметаллов в Периодической системе химических элементов
- 2) Физические свойства неметаллов
- 3) Неметаллы – простые вещества. Явление аллотропии
- 4) Химические свойства неметаллов:
 - взаимодействие с водой
 - взаимодействие с металлами
 - взаимодействие с кислотами
 - оксиды неметаллов и их свойства
 - свойства галогеноводородов
 - свойства азотной и серной кислот

8. Основные методы анализа

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать: основные положения теоретической аналитической химии (закон действующих масс, закон эквивалентов); основы качественного химического анализа; основы количественных методов анализа; основные принципы и методы разделения и концентрирования веществ; основы физических и физико-химических методов анализа;

уметь: характеризовать свойства и находить количественные характеристики веществ и их водных растворов (рН, степень гидролиза, растворимость); составлять уравнения качественных реакций и указывать признаки их протекания; вычислять содержание веществ по результатам анализа (различными методами); описывать понятия, параметры и условия разделения и концентрирования веществ; описывать сущность любого метода, составлять уравнения протекающих процессов и определять область применения метода; использовать метод в анализе.

План конспекта

- 1) Методы, используемые в аналитической химии
- 2) Качественный анализ, его виды и особенности
- 3) Реакции, лежащие в основе качественного анализа
- 4) Количественный анализ и способы его проведения. Гравиметрический и титриметрический анализ.
- 5) Электрохимические методы химического анализа:
 - Полярография
 - Потенциометрия
 - рН-метрия
 - Ионометрия
 - Амперометрия
 - Кондуктометрия
 - Кулонометрия
 - Вольтамперометрия
- 6) Оптические методы анализа:
 - Фотометрия
 - Спектральный анализ
 - Колориметрия
 - Нефелометрия
 - Флуоресцентный анализ
- 7) Экстракция
- 8) Хроматография

Коллоквиумы

Важной составной частью самостоятельной работы является коллоквиум. В рамках дисциплины «Химия» студенты сдают 3 коллоквиума по следующей тематике:

- Химическая связь
- Идентификация химических соединений
- Полимеры и олигомеры

При подготовке к каждому коллоквиуму выполняется краткий конспект по приведенным ниже вопросам.

Коллоквиум 1: «Химическая связь»

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать: положения теории химической связи, виды и механизмы ее образования

уметь: определять виды связей и объяснять пространственное строение веществ

Вопросы для подготовки:

1. Понятие химической связи, ее природа, условия образования. Типы химической связи. Общие свойства химической связи (длина связи, энергия связи).
2. Ковалентная связь. Квантово-механическое описание ковалентной связи.
3. Основные положения теории валентных связей (ТВС). Механизмы образования ковалентной связи. σ - и π -связи в свете ТВС.
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. Особенности веществ с ионной связью. Сравнительный анализ свойств веществ с ковалентной ионной связью.
7. Металлическая связь, условия образования, свойства. Зонная теория строения и проводимости металлов. Особенности веществ с металлической связью.
8. Водородная связь, образование, свойства. Влияние водородной связи на свойства веществ.
9. Силы межмолекулярного взаимодействия (ориентационное, индукционное, дисперсионное). Роль взаимодействий.
10. Кристаллическое, аморфное и жидкое состояние вещества
11. Типы кристаллических решеток

Практические задания:

1. Рассмотрите с позиций ТВС механизмы образования химической связи в молекулах O_2 и CO , ионах NH_4^+ и BF_4^- .
2. В какой из молекул: HI , HF , HBr , HCl дипольный момент наибольший?
3. В молекулах каких химических соединений имеется π -связь: CaO , $CaCl_2$, N_2 , SO_3 , H_2S , HNO_3 ?
4. Каким должно быть распределение общей электронной плотности в поле двух связываемых ядер в молекулах KCl , Cl_2 , HCl ?
5. Как изменяется характер химической связи в молекулах хлоридов элементов главной подгруппы VI группы периодической системы?
6. Как изменяется характер в молекулах хлоридов элементов III периода? Почему?
7. Как и почему изменяется прочность химической связи и химическая активность в ряду $Cl_2 - O_2 - N_2 - H_2$?
8. Какой тип гибридизации атомных орбиталей осуществляется в молекулах: SiO_2 , $SiCl_4$, BH_3 ?

Коллоквиум 2: «Идентификация химических соединений»

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать:

- основные положения теоретической аналитической химии (закон действующих масс, закон эквивалентов);
- основы качественного химического анализа
- основы количественных методов анализа

- основные принципы и методы разделения и концентрирования веществ
- основы физических и физико-химических методов анализа

уметь:

- характеризовать свойства и находить количественные характеристики веществ и их водных растворов (рН, степень гидролиза, растворимость)
- составлять уравнения качественных реакций и указывать признаки их протекания
- вычислять содержание веществ по результатам анализа (различными методами)
- описывать понятия, параметры и условия разделения и концентрирования веществ
- описывать сущность любого метода, составлять уравнения протекающих процессов и определять область применения метода; использовать метод в анализе

Вопросы для подготовки:

1. Классификация методов в аналитической химии
2. Задачи и виды качественного анализа
3. Аналитические реакции в качественном анализе: качественные реакции на катионы
4. Аналитические реакции в качественном анализе: качественные реакции на анионы
5. Аналитические реакции в качественном анализе: качественные реакции органических соединений
6. Задачи и методы количественного анализа
7. Ошибки в количественном анализе
8. Гравиметрия
9. Титриметрия
10. Электрохимические методы анализа:
 - 10.1.1 Полярография.
 - 10.1.2 Потенциометрия.
 - 10.1.3 рН-метрия.
 - 10.1.4 Ионметрия
 - 10.1.5 Амперометрия
 - 10.1.6 Кондуктометрия
 - 10.1.7 Кулонометрия
 - 10.1.8 Вольтамперометрия
11. Оптические методы анализа
 - 11.1 Фотометрия
 - 11.2 Спектральный анализ
 - 11.3 Колориметрия
 - 11.4 Нефелометрия
 - 11.5 Флуоресцентный анализ
12. Экстракция
13. Хроматография

Коллоквиум 3: «Полимеры и олигомеры»

Требования к знаниям, которые студент должен приобрести в результате освоения темы:

знать:

- основные определения и классификацию полимеров;
- методы получения полимеров;
- основные положения теории строения и свойства полимеров;
- названия, строение и свойства биополимеров.

уметь:

- классифицировать, составлять общую формулу и название полимеров на основе строения органических и неорганических мономеров;
- составлять уравнения реакций получения полимеров;
- составлять структурные формулы полимеров и описывать их свойства;

- составлять формулы и описывать свойства биополимеров.

Вопросы для подготовки:

1. Основные понятия химии ВМС: полимер, мономер, макромолекула, степень полимеризации, со- и гомополимеры.
2. Регулярность элементарных звеньев и форма макромолекул. Форма полимерных цепей макромолекул.
3. Классификация полимеров по способам получения, по химическому составу, по отношению к нагреванию.
4. Способы получения полимеров. Реакции полимеризации и поликонденсации, их отличительные особенности.
5. Физические свойства полимеров. Аморфное и кристаллическое состояние полимеров.
6. Деструктивные реакции полимеров: химическая, механическая, окислительная, термическая и др. виды деструкции.
7. Влияние структуры полимеров на их эксплуатационные свойства
8. Вулканизация и отверждение полимеров, назначение процессов.
9. Эксплуатационные свойства полимеров.
10. Защита полимеров от старения.
11. Отдельные представители полимеров и материалов на их основе: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полистирол, поливинилхлорид, поливинилацетат, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, новолаки, кремнийорганические полимеры, волокна, эластомеры. Состав, строение, свойства, области применения.
12. Биополимеры: белки, углеводы, жиры и липиды. Состав, строение, свойства, функции.

Индивидуальные домашние задания

Индивидуальные домашние задания (ИДЗ) по химии предназначены для закрепления полученных теоретических знаний и практических навыков, а также для контроля самостоятельной работы студентов в семестре.

ИДЗ выдаются старосте группы после изучения соответствующей темы и сдаются в установленные сроки. Срок сдачи домашнего задания оговаривается при выдаче работы. ИДЗ выполняются в отдельной тетради или на листах формата А-4. После проверки домашнего задания при наличии в нем ошибок задание отдается на доработку. При сдаче домашнего позже установленного срока оценка за него снижается.

ИДЗ (часть I) по разделам «Классификация неорганических соединений. Расчеты. Строение атома. Химическая связь» включают в себя задания по 4 темам:

1. Классификация неорганических соединений.
2. Химические расчеты.
3. Строение атома.
4. Химическая связь.

Внутри каждой темы имеются разделы, а в разделах – индивидуальные задания, обозначенные цифрами, соответствующими вариантам заданий.

Выполнение домашней работы подразумевает решение одного задания, обозначенного номером варианта в каждом разделе. Таким образом, студент выполняет:

- по теме 1: 5 заданий
- по теме 2: 3 задания
- по теме 3: 3 задания
- по теме 4: 2 задания

Выполнение заданий по ряду разделов предполагает использование материала предыдущих разделов. То есть, варианты заданий внутри разделов отсутствуют, но при этом указывается, в каком предыдущем разделе следует искать необходимые данные.

ИДЗ (часть II) включают в себя задания по теме "Основные понятия и законы химии". Каждый студент выполняет задание, включающее в себя 4 задачи, в соответствии с вариантом.

ИДЗ (часть III) включают в себя задания по темам "Химическая термодинамика и химическая кинетика". В рамках данных тем имеются разделы, а в разделах – индивидуальные задания, обозначенные цифрами, соответствующими вариантам заданий.

Выполнение домашней работы подразумевает решение одного задания, обозначенного номером варианта в каждом разделе. Таким образом, студент выполняет:

- В разделе 1: 4 задания
- В разделе 2: 2 задания

При решении задач требуется внимательно ознакомиться с заданием и выполнить его точно в соответствии с указанными требованиями.

Справочные данные, необходимые для выполнения всех заданий, приведены в приложении, либо в тексте задачи.

ИДЗ (часть IV) включают в себя задания по теме "Растворы". Каждый студент выполняет задание, включающее в себя 6 задач, в соответствии с вариантом.

ИДЗ (часть V) включают в себя задания по темам «Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимические процессы». Каждый студент выполняет задание, включающее в себя 5 задач, в соответствии с вариантом.