

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Методические рекомендации для
самостоятельной работы обучающихся по дисциплине**

Б1.Б.07 Химия

Направление подготовки 35.03.06 Агроинженерия

Профиль образовательной программы: Технический сервис в АПК

Форма обучения: очная

СОДЕРЖАНИЕ

1. Организация самостоятельной работы	3
2. Методические рекомендации по выполнению индивидуальных домашних задания	4
2.1 Темы индивидуальных домашних заданий	4
2.2 Содержание индивидуальных домашних заданий	5
2.3 Порядок выполнения заданий	7
2.4 Пример выполнения задания	8
3. Методические рекомендации по самостоятельному изучению вопросов	17
4. Методические рекомендации по подготовке к занятиям	36

1. ОРГАНИЗАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1.1 Организационно-методические данные дисциплины

№	Наименование тем	Количество часов по видам самостоятельной работы				
		подготовка курсового проекта (работы)	подготовка реферата/эссе	индивидуальные домашние задания (ИДЗ)	самостоятельное изучение вопросов (СИБ)	подготовка к занятиям (ПкЗ)
1	2	3	4	5	6	7
2	Тема 1 Предмет и задачи химии. История развития химических знаний					
3	Тема 2 Стехиометрические законы			0,6	0,5	0,9
4	Тема 3 Основные классы неорганических соединений. Понятие об идентификации катионов и анионов.			0,6	0,7	0,9
5	Тема 4 Органические соединения. Полимеры, применение.			0,8	1,3	1,3
7	Тема 5 Строение атома и периодический закон.			1,0	1,1	1,3
8	Тема 6 Химическая связь. Строение вещества.			1,0	1,2	1,7
10	Тема 7 Энергетика и направление химических процессов			1,0	1,1	0,9
11	Тема 8 Химическая кинетика. Катализ			2,0	1,2	1,2
12	Тема 9 Химическое равновесие. факторы, влияющие на смещение равновесия			2,0	0,9	1,2
14	Тема 10 Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения концентрации растворов.			1,0	1,1	1,2
15	Тема 11 Теория электролитической диссоциации. Электролиты и неэлектролиты. Ионные уравнения.			2,0	1,2	1,1
	Тема 12 Гидролиз солей. Ионное произведение воды, рН. Методы определения рН.			2,0	1,2	1,1
	Тема 13 Окислительно-восстановительные реакции. Направления ОВР.			1,0	0,7	0,8
	Тема 14 Электрохимия. Химические источники энергии.			1,0	0,8	1,1
	Тема 15 Электролиз.			1,0	0,9	1,2
	Тема 16 Коррозия металлов.			2,0	1,1	1,1

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

Индивидуальные домашние задания выполняются в форме контрольной работы.

№ ва- рианта	Кислоты, основания	№ ва- рианта	Кислоты, основания
1	LiOH; Mg(OH) ₂ ; HNO ₃ ; H ₂ CO ₃	16	NaOH Co(OH) ₂ HBrO ₃ H ₃ BO ₃
2	NaOH Be(OH) ₂ H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₃	17	KOH Ni(OH) ₂ HIO ₄ H ₂ MnO ₄
3	KOH Cu(OH) ₂ H ₂ SeO ₄ HNO ₂	18	RbOH Bi(OH) ₃ HIO ₃ H ₂ S
4	RbOH Cd(OH) ₂ H ₂ TeO ₄ HPO ₃	19	CsOH Pb(OH) ₂ H ₂ CrO ₄ HClO
5	CsOH Al(OH) ₃ HCl H ₃ PO ₄	20	FrOH Mg(OH) ₂ HMnO ₄ H ₂ CO ₃
6	FrOH Cr(OH) ₂ HClO ₃ H ₃ PO ₃	21	Ca(OH) ₂ Zn(OH) ₂ HNO ₃ H ₂ S
7	Ca(OH) ₂ Cr(OH) ₃ HClO ₄ H ₃ AsO ₄	22	Sr(OH) ₂ Cu(OH) ₂ H ₂ SO ₄ HClO ₂
8	Sr(OH) ₂ Mn(OH) ₂ HBr H ₃ AsO ₃	23	Ba(OH) ₂ Cd(OH) ₂ H ₂ SeO ₄ HBrO
9	Ba(OH) ₂ Fe(OH) ₂ HI H ₂ SO ₃	24	LiOH Al(OH) ₃ H ₂ TeO ₄ HBrO ₂
10	LiOH Fe(OH) ₃ HBrO ₄ H ₂ S	25	NaOH Cr(OH) ₂ HCl H ₂ SiO ₃
11	NaOH Mg(OH) ₂ H ₂ SeO ₄ H ₂ CO ₃	26	Ca(OH) ₂ NH ₄ OH HIO ₄ H ₂ S
12	KOH Cd(OH) ₂ HNO ₃ H ₃ PO ₄	27	Sr(OH) ₂ Zn(OH) ₂ H ₂ CrO ₄ HClO
13	RbOH Al(OH) ₃ H ₂ SO ₄ HNO ₂	28	CsOH Al(OH) ₃ HMnO ₄ H ₂ CO ₃
14	LiOH Cu(OH) ₂ HClO ₃ H ₂ S	29	RbOH Bi(OH) ₃ HBr H ₃ AsO ₃
15	CsOH Cr(OH) ₂ HClO ₄ H ₂ SiO ₃	30	Ba(OH) ₂ Fe(OH) ₂ HCl H ₃ PO ₄

2.1 Темы индивидуальных домашних заданий

1. Классификация оксидов. Графические формулы оксидов.
2. Диссоциация кислот и оснований.
3. Способы получения средних, кислых и основных солей. Номенклатура солей.
4. Расчет молярной массы эквивалента солей.
5. Расчет объема газообразного вещества.
6. Строение атома. Электронные конфигурации.
7. Зависимость химических свойств элементов и образуемых ими соединений от положения в периодической системе Менделеева.
8. Расчеты термодинамических величин по закону Гесса.
9. Расчеты по кинетическому уравнению и уравнению Вант-Гоффа.
10. Факторы, влияющие на смещение равновесия.
11. Расчет концентраций солей.
12. Гидролиз солей.
13. Расчет константы и степени гидролиза солей.
14. Составление уравнений ОВР.
15. Комплексные соединения.
16. Сырьевые источники органических соединений
17. Ациклические (алифатические соединения)
18. Спирты. Альдегиды. Кетоны. Карбоновые кислоты
19. Гидроксикислоты, органические производные угольной кислоты, альдегидо- и кетонокислоты (оксокислоты)
20. Углеводы (сахара). Монозы, дисахариды, полисахариды. Древесина и продукты ее переработки
21. Циклические соединения

22. Высокмолекулярные соединения (ВМС)

2.2 Содержание индивидуальных домашних заданий

1. Запишите эмпирические и структурные формулы всех возможных оксидов элементов вашего варианта. Охарактеризуйте свойства оксидов, соответствующими химическими реакциями.

2. Предложите возможные эмпирические и графические формулы кислот и оснований для элементов вашего варианта. Укажите валентности элементов, составляющих данные вещества. Приведите уравнения диссоциации кислот и оснований.

3. Составьте возможные уравнения реакций между полученными кислотами и основаниями. Запишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Назовите полученные кислые, средние и основные соли. Укажите их структурные формулы.

4. Рассчитайте молярную массу кислот, оснований и солей, приведенных и полученных в заданиях. Укажите фактор эквивалентности, эквивалент и эквивалентную массу данных соединений. Расчет производить не более чем для двух соединений каждого класса веществ

5. Составьте формулу простого газообразного вещества из одного элемента вашего варианта задания. Рассчитайте, какой объем, количество вещества соответствует массе данного соединения 5 грамм. Укажите эквивалентный объем, количество вещества эквивалента для данной массы соединения. Расчет данных величин проводите при нормальных условиях.

6. Напишите электронные формулы и укажите распределение валентных электронов по квантовым ячейкам элементов, приведенных в задании вашего варианта.

7. Из приведенных в вашем задании элементов, укажите радиус атома какого элемента имеет большее значение, почему? Какие свойства обусловлены данным показателем. Приведите примеры уравнений химических реакций, подтверждающих данные свойства. Какие степени окисления наиболее характерны для атомов элементов, приведенных в задании вашего варианта. Приведите примеры соединений с данными атомами элементов, предположите и обоснуйте химические свойства предложенных веществ. Составьте из элементов вашего варианта молекулы с различным типом химической связи. Как тип химической связи влияет на химические свойства данных соединений? Приведите примеры уравнений реакций.

8. Укажите элемент вашего варианта задания, атомы которого могут образовать простое газообразное вещество. Запишите реакцию синтеза сложного соединения из предложенного газообразного вещества при взаимодействии с молекулярным кислородом или водородом. Определите энергетический эффект и направление протекания реакции при стандартных условиях. Укажите на возможность протекания данной реакции в прямом направлении при температуре 300К.

9. Для уравнения реакции образования сложного вещества, согласно закону действующих масс, укажите выражение скорости химической реакции. Определите как изменится скорость приведенной вами химической реакции в системе, если объем газовой фазы уменьшить в 3 раза; при повышении температуры на 20°C; при понижении температуры на 50°C.

10. Предположите, что приведенная в задании реакция синтеза сложного соединения находится в химическом равновесии. Укажите, как сместится химического равновесие при: уменьшении объема данной системы; уменьшении давления в данной системе; увеличении концентрации одного из реагирующих веществ.

11. Рассчитайте массовую долю, молярную концентрацию, эквивалентную концентрацию, титр любой соли, полученной в задании 1.5, при условии, что ее масса составляет 10 грамм, объем раствора 2 литра.

12. Что такое гидролиз? От каких факторов и как зависит глубина гидролиза? Представьте в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах этих солей.

13. Проведите расчет константы и степени гидролиза солей

14. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций с участием элементов, приведенных в вашем варианте, подберите коэффициенты методом электронного баланса и методом полуреакций.

15. Составьте формулу комплексного соединения из элементов задания. Назовите составленное комплексное соединение, его составляющие. Укажите уравнения диссоциации комплексной соли по первой и второй ступени. Запишите выражение константы устойчивости комплексного иона.

16. Приведите примеры сырьевых источников органических соединений

17. В соединении вашего варианта укажите тип гибридизации каждого атома углерода. Составьте структурные формулы возможных изомеров для данного вещества (не более 5). Какой вид изомерии характерен для этого класса соединений? Назовите изомеры по рациональной и систематической номенклатуре. Запишите химические реакции, характерные для данного класса веществ (на примере вещества вашего варианта). Укажите качественные реакции. Запишите химические реакции различных способов получения данного алкана. Из цепочки углеродных атомов соединения вашего варианта составьте *n*-алкен, *n*-алкин, *n*-алкадиен. Укажите тип гибридизации каждого атома углерода в составленных веществах. Какой вид изомерии характерен для данных классов соединений? Для каждого типа изомерии приведите формулы веществ (не более 2-х). Назовите изомеры по рациональной и систематической номенклатуре. Запишите химические реакции, характерные для данных классов соединений. Укажите качественные реакции. Предложите наиболее распространенные способы получения соединений данных классов.

18. Предложите схему получения предельного одноатомного спирта из исходного предельного углеводорода вашего варианта. Приведите другие способы получения одноатомных спиртов. Составьте формулы возможных изомеров, полученного одноатомного спирта. Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре. Какие виды изомерии характерны для данного класса веществ? Запишите уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства полученного спирта по: - радикалу, функциональной спиртовой группе.

Предложите схему получения альдегида (кетона) из исходного предельного углеводорода вашего варианта. Приведите другие способы получения.

Составьте формулы возможных изомеров, полученного альдегида (кетона). Назовите их по рациональной и систематической номенклатуре. Какие виды изомерии характерны для данного класса веществ?

Запишите уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства полученного альдегида (кетона) по: радикалу, функциональной группе.

Из цепочки углеродных атомов соединения вашего варианта составьте формулу карбоновой кислоты. Назовите ее по международной номенклатуре. Предложите способы получения данной кислоты.

Запишите уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства полученной кислоты по: радикалу, функциональной группе.

19. Получите из предельной монокарбоновой кислоты оксикислоту. Запишите формулы изомеров (не более 2-х) полученной кислоты:

- по углеродному скелету;
- по положению спиртовой группы в цепочке атомов углерода;
- зеркальные изомеры.

Запишите химические реакции, отражающие свойства оксикислот:

- по карбоксильной группе;
- по спиртовому гидроксилу;

- реакции, характерные только для оксикислот.

20. Углеводы (сахара). Монозы, дисахариды, полисахариды. Древесина и продукты ее переработки.

21. Из соответствующего углеводорода вашего варианта, составьте формулу ароматического углеводорода (гомолога бензола). Укажите структурные формулы возможных изомеров, назовите их. Какие виды изомерии характерны для данных веществ? Запишите возможные способы получения предложенного вами ароматического соединения. Предложите цепочку превращения алкана в соответствующий арен. Укажите уравнение реакции замещения в бензольном ядре. Полученный ароматический углеводород подвергните:

- реакции нитрования;
- реакции галогенирования;
- реакции сульфирования;
- реакции алкилирования.

Отметьте, в каких реакциях замещения наблюдается согласованное и несогласованное влияние заместителей.

22. Какие требования предъявляются к мономерам из которых получают полимеры? Дайте определение понятию «функциональность мономера»

Предложите цепочку превращения исходного алкана задания вашего варианта в полимерное соединение. Какой тип соединения вы использовали при этом (полимеризация, поликонденсация), и почему?

Почему неправильное использование и утилизация синтетических полимерных материалов является существенной экологической проблемой?

Как вы считаете, виновата ли органическая химия в том, что происходит сегодня с биосферой? Что является, по вашему мнению, основной задачей «спасения» биосферы?

2.3 Порядок выполнения заданий

Индивидуальные работы по химии оформляются в специальных тетрадях - тонкая тетрадь в клеточку, толщиной 12 - 18 листов. От предыдущей работы отступают 3-4 клетки и записывают дату выполнения работы и далее посередине следующей строки номер выполняемой работы. Далее, каждый раз с новой строки записывают тему, задания. После строки «Ход работы» коротко поэтапно приводится описание выполнения индивидуальной работы.

Оформление должно быть лаконичным: приводятся описания задания, уравнения химических реакций, условия проведения реакций, рисунки, ответы на вопросы, выводы. Важным является знание и умение приводить записи уравнений химических реакций. При этом необходимо приводить химические формулы и названия всех реагентов и продуктов реакции, упоминание о которых ведется при выполнении работы.

Если в ходе выполнения работы необходимо ответить на вопросы для выяснения понимания сущности процесса, то записывается ответ, если требуется оформить рисунок, заполнить таблицу, то соответственно выполняется рисунок или заполняется таблица.

Таблицы заполняются четко и аккуратно, при этом таблица должна занимать всю ширину тетрадной страницы.

Все рисунки должны иметь обозначения составных частей, оборудования, названия реагентов и продуктов реакции. Рисунки должны располагаться на левой стороне тетрадного листа, подписи к рисункам – (с правой стороны или снизу).

Рисунки с изображением моделей приборов, схем выполнения химического эксперимента должны быть крупными и четкими, выполненными простым карандашом (допускается использование цветных карандашей), содержать только главные, наиболее характерные особенности.

В конце каждого задания обязательно записывается вывод по итогам выполненной работы.

При выставлении оценки за индивидуальную работу по химии учитываются такие компоненты: самостоятельное выполнение, объем и качество выполненной работы, правильность написания уравнений химических реакций и выводов. На снижение оценки должны повлиять ошибки, допущенные в процессе выполнения работы, отсутствие аккуратности в работе.

Также оценивается качество ведения записей: аккуратность, выполнение схем, рисунков и таблиц и т.д. Если требования не выполняются, то оценка снижается.

2.4 Пример выполнения задания

1. Запишите эмпирические и структурные формулы всех возможных оксидов элементов вашего варианта. Охарактеризуйте свойства оксидов, соответствующими химическими реакциями.

Например: Даны элементы Si (кремний), Zn (цинк), S (сера) и Na (натрий). Они образуют следующие оксиды:

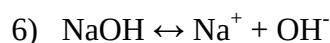
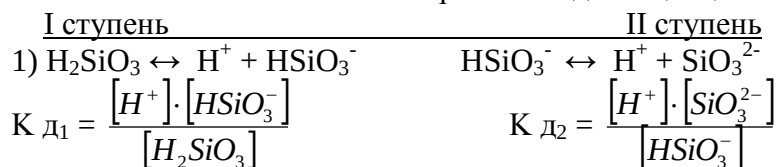
Формула	Характер оксида	Графическая формула
^{II} SiO	Несолеобразующий (безразличный, индифферентный)	Si = O
^{IV} SiO ₂	Кислотный	O = Si = O
^{IV} SO ₂	Кислотный	O = S = O
^{VI} SO ₃	Кислотный	$\begin{array}{c} \text{O} = \text{S} = \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
^{II} ZnO	Амфотерный	Zn = O
^I Na ₂ O	Основной	Na — O — Na

1. Предложите возможные эмпирические и графические формулы кислот и оснований для элементов вашего варианта. Укажите валентности элементов, составляющих данные вещества. Приведите уравнения диссоциации кислот и оснований.

Элемент	Формула кислоты или основания	Название	Графическая формула
Si	H ₂ SiO ₃	(орто)Кремниевая	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} = \text{Si} \cdot \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$
S	H ₂ S	Сероводородная	H — S — H
	H ₂ SO ₃	Сернистая	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} = \text{S} \cdot \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$
	H ₂ SO ₄	Серная	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} - \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ // \quad \backslash \end{array}$

			$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \text{O} \quad \text{O} - \text{H} \end{array}$
Zn	Zn(OH) ₂	Гидроксид цинка	$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \text{H} - \text{O} - \text{Zn} - \text{O} - \text{H} \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$
Na	NaOH	Гидроксид натрия	$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \text{Na} - \text{O} - \text{H} \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$

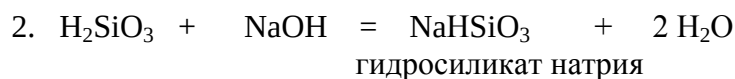
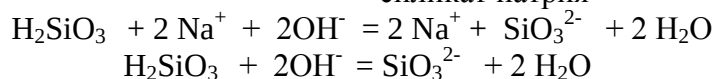
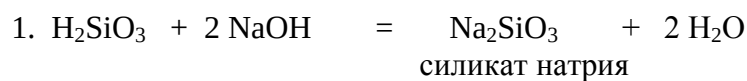
Уравнения диссоциации:

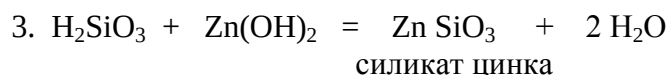
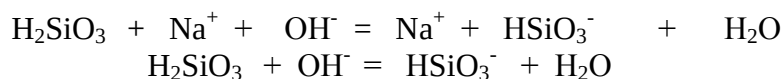


Константу диссоциации выводим только для слабых электролитов.

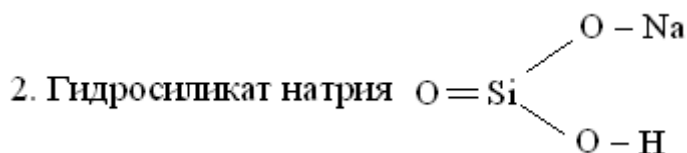
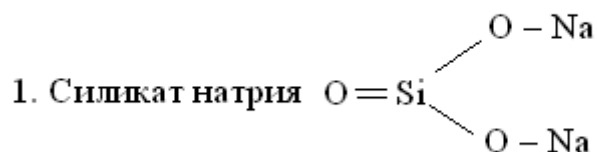
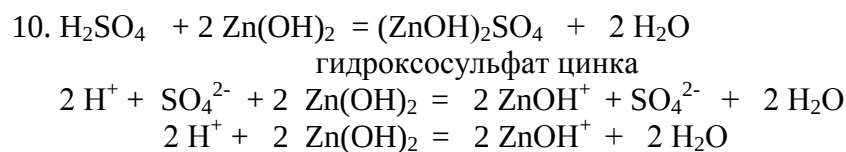
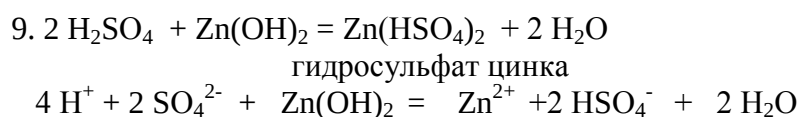
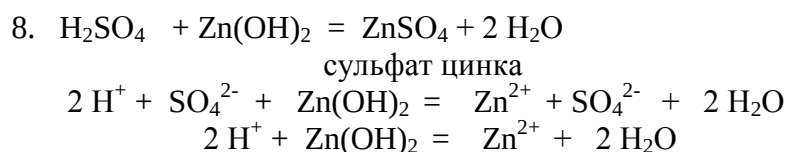
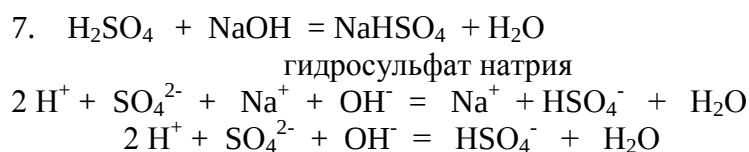
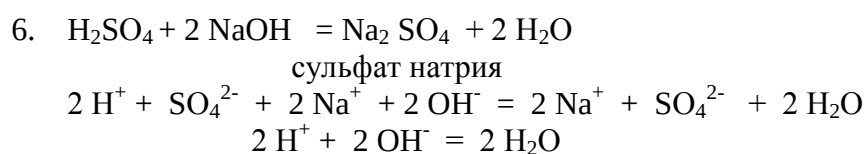
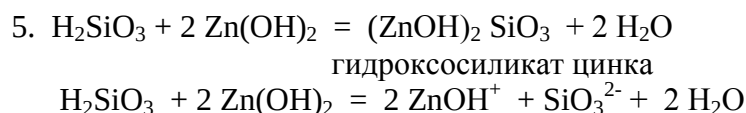
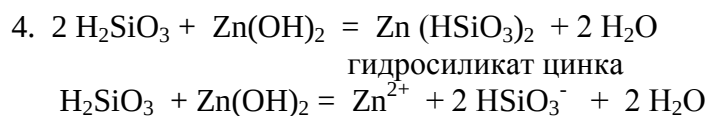
3. Составьте возможные уравнения реакций между полученными кислотами и основаниями. Запишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме. Назовите полученные кислые, средние и основные соли. Укажите их структурные формулы.

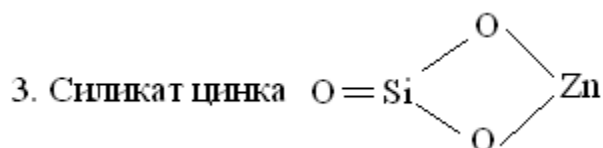
Например: возьмем H_2SiO_3 , H_2SO_4 , NaOH и Zn(OH)_2 .



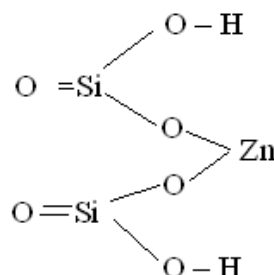


Ионное уравнение написать нельзя, так как исходные вещества и продукты реакции нерастворимы в воде. Возможно лишь теоретическое протекание реакции.





4. Гидросиликат цинка



4. Рассчитайте молярную массу кислот, оснований и солей, приведенных и полученных в заданиях. Укажите фактор эквивалентности, эквивалент и эквивалентную массу данных соединений. Расчет производить не более чем для двух соединений каждого класса веществ

$$M(f_{\text{ЭКВ}} \text{Na}_2 \text{SO}_4) = f_{\text{ЭКВ}} (\text{Na}_2 \text{SO}_4) \cdot M(\text{Na}_2 \text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 142 \text{ г/моль} = 71 \text{ г/моль}.$$

$$M(f_{\text{ЭКВ}} \text{NaHSO}_4) = f_{\text{ЭКВ}} (\text{NaHSO}_4) \cdot M(\text{NaHSO}_4) = 1 \cdot 142 \text{ г/моль} = 142 \text{ г/моль}.$$

$$M(f_{\text{ЭКВ}} (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}((\text{ZnOH})_2\text{SO}_4) \cdot M((\text{ZnOH})_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 260 \text{ г/моль} = 130 \text{ г/моль}.$$

5. Составьте формулу простого газообразного вещества из одного элемента вашего варианта задания. Рассчитайте, какой объем, количество вещества соответствует массе данного соединения 5 грамм. Укажите эквивалентный объем, количество вещества эквивалента для данной массы соединения. Расчет данных величин проводите при нормальных условиях.

Например: Газообразными оксидами являются SO_2 и SO_3 .

Находим необходимые величины для массы 5 г.

$$v = \frac{m}{M}, \text{ (где } M \text{ – молярная масса); } V = V_m \cdot v, \text{ (где } V_m \text{ – молярный объем, равный } 22,4 \text{ л/моль); } N = N_A \cdot v, \text{ (где } N_A \text{ – число Авогадро, равное } 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}\text{)}$$

$$v(\text{SO}_2) = \frac{5\text{г}}{64\text{г/моль}} = 0,078 \text{ моль};$$

$$V = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,078 \text{ моль} = 1,75 \text{ л}$$

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,078 \text{ моль} = 4,7 \cdot 10^{22}$$

$$v(\text{SO}_3) = \frac{5\text{г}}{80\text{г/моль}} = 0,0625 \text{ моль}$$

$$V = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,0625 \text{ моль} = 1,4 \text{ л}$$

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,0625 \text{ моль} = 3,76 \cdot 10^{22}$$

6. Напишите электронные формулы и укажите распределение валентных электронов по квантовым ячейкам элементов, приведенных в задании вашего варианта.

Химический элемент	Электронная формула элемента	Состав ядра (число нейтронов и протонов)	Электронное семейство
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$N_p=11$	

		$N_n=12$	s-элемент
Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$N_p=14$ $N_n=14$	p-элемент
S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$N_p=16$ $N_n=16$	p-элемент
Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	$N_p=30$ $N_n=35$	d-элемент

7. Из приведенных в вашем задании элементов, укажите радиус атома какого элемента имеет большее значение, почему? Какие свойства обусловлены данным показателем. Приведите примеры уравнений химических реакций, подтверждающих данные свойства. Какие степени окисления наиболее характерны для атомов элементов, приведенных в задании вашего варианта. Приведите примеры соединений с данными атомами элементов, предположите и обоснуйте химические свойства предложенных веществ. Составьте из элементов вашего варианта молекулы с различным типом химической связи. Как тип химической связи влияет на химические свойства данных соединений? Приведите примеры уравнений реакций.

8. Укажите элемент вашего варианта задания, атомы которого могут образовать простое газообразное вещество. Запишите реакцию синтеза сложного соединения из предложенного газообразного вещества при взаимодействии с молекулярным кислородом или водородом. Определите энергетический эффект и направление протекания реакции при стандартных условиях. Укажите на возможность протекания данной реакции в прямом направлении при температуре 300K.

Например: выписываем реакцию $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{SO}_3 + Q$

$$\Delta H^0(\text{SO}_2) = -296,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{SO}_3) = -395,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль (простое вещество)}$$

По следствию из закона Гесса находим энтальпию химической реакции

$$\Delta H^0_{\text{р-ии}} = 2 \Delta H^0_{\text{обр}}(\text{SO}_3) - (2 \Delta H^0_{\text{обр}}(\text{SO}_2) + \Delta H^0_{\text{обр}}(\text{O}_2))$$

$$\Delta H^0_{\text{р-ии}} = 2 \cdot (-395,8) - (2 \cdot (-296,9) + 0) = -197,8 \text{ (кДж)}$$

Данная реакция экзотермическая, так как $\Delta H^0_{\text{р-ии}} < 0$

Находим энтропию данной реакции также по следствию из закона Гесса:

$$S^0_{\text{р-ии}} = 2S^0_{\text{обр}}(\text{SO}_3) - (2S^0_{\text{обр}}(\text{SO}_2) + S^0_{\text{обр}}(\text{O}_2))$$

$$S^0_{\text{р-ии}} = 2 \cdot (256,7) - (2 \cdot 248,1 + 205,04) = -187,84 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)}$$

Рассчитаем энергию Гиббса

$$\Delta G^0_{\text{р-ии}} = 2 \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{SO}_3) - (2 \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{SO}_2) + \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{O}_2))$$

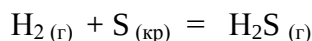
$$\Delta G^0_{\text{р-ии}} = 2 \cdot (-370,0) - (2 \cdot (-300,2) + 0) = -139,6 \text{ (кДж/моль)}$$

Вывод: реакция самопроизвольно протекает при стандартных условиях.

9. Для уравнения реакции образования сложного вещества, согласно закону действующих масс, укажите выражение скорости химической реакции. Определите как изменится скорость приведенной вами химической реакции в системе, если объем газовой фазы уменьшить в 3 раза; при повышении температуры на 20°C; при понижении температуры на 50°C.

Например: Из элементов выше упомянутых соединений можно составить следующие газообразные вещества: SO_2 , SO_3 , O_2 , H_2S , H_2O (пар).

Приведем уравнение реакции получения одного газообразного вещества.



Выражение скорости химической реакции выглядит следующим образом: $v = k \cdot [\text{H}_2]$. Концентрацию серы не учитываем, так как она является твердым веществом, следовательно, можно изменить концентрацию только водорода.

Предположим, исходная концентрация равна 1 моль/л. Тогда уравнение начальной скорости примет следующий вид: $v_1 = k$. После уменьшения концентрации она стала 1/3 моль/л. Тогда $v_2 = k \cdot 1/3$. Отношение скоростей примет вид: $v_2/v_1 = 1/3$. Скорость реакции уменьшилась в 3 раза.

Дано:

$$\Delta t = 50^\circ \text{C}$$

$$\gamma = 2,5$$

Найти: v_{t2}/v_{t1}

Решение:

По уравнению Вант – Гоффа $v_{t2}/v_{t1} = \gamma^{\Delta t/10}$

$$v_{t2}/v_{t1} = 2,5^{50/10}$$

$$v_{t2}/v_{t1} = 97,7 \approx 98$$

Ответ: скорость реакции увеличится в 98 раз.

Дано:

Решение :

$$t_1 = 0^\circ \text{C}$$

$$t_2 = 20^\circ \text{C}$$

$$\tau_1 = 2 \text{ мин}$$

$$\gamma = 2$$

Найти: τ_2

1) Найдем изменение скорости при повышении температуры

$$v_{t2}/v_{t1} = \gamma^{\Delta t/10}$$

$$v_{t2}/v_{t1} = 2^{20/10}$$

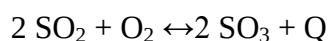
$$v_{t2}/v_{t1} = 4$$

2) Найдем время реакции. Если скорость реакции увеличится в 4 раза, то время уменьшится в 4 раза.

$$\tau_2 = \frac{2 \text{ мин}}{4} = 0,5 \text{ мин (30 сек)}.$$

10. Предположите, что приведенная в задании реакция синтеза сложного соединения находится в химическом равновесии. Укажите, как сместится химического равновесие при: уменьшении объема данной системы; уменьшении давления в данной системе; увеличении концентрации одного из реагирующих веществ.

Например: Составим обратимую реакцию получения серного ангидрида



$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Чтобы сместить равновесие в сторону образования серного ангидрида, нужно: а) увеличить концентрацию исходных веществ или уменьшить концентрацию продукта (выведя его из системы); б) понизить температуру, так как реакция образования продукта – экзотермическая, в) повысить давление исходных веществ, так как число моль исходных веществ превышает количество вещества продукта реакции (3/2). Катализаторы не влияют на смещение химического равновесия, так как они изменяют скорость как прямой реакции так и обратной, поэтому они лишь ускоряют наступление равновесия.

11. Рассчитайте массовую долю, молярную концентрацию, эквивалентную концентрацию, титр любой соли, полученной в задании 1.5, при условии, что ее масса составляет 10 грамм, объем раствора 2 литра.

Плотность раствора условно принимаем равной 1 г/см³.

Например, масса соли сульфата натрия Na_2SO_4 20 г, масса растворителя 400 г.

1) Рассчитаем массовую долю растворенного вещества в растворе по формуле:

$$\omega = \frac{mp.в.}{mp - pa} \times 100\%$$

$$m(p-ра) = m(p.в) + m(p-ля)$$

$$m(p-ра) = 20 \text{ г} + 400 \text{ г} = 420 \text{ г}$$

$$\omega = \frac{20г}{420г} \times 100\% = 4,76 \%$$

2) Найдем молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора сульфата натрия.

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ p-ра}) = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{V(p - pa)}$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ г} / 142 \text{ г/моль} = 0,14 \text{ моль.}$$

$$V(p-ра) = 420 \text{ г} \times 1 \text{ г/см}^3 = 420 \text{ см}^3 = 0,420 \text{ дм}^3$$

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ p-ра}) = 0,14 \text{ моль} / 0,420 \text{ дм}^3 = 0,3333 \text{ моль/ дм}^3$$

$$\text{Так как } f_{\text{ЭКВ}} = 1/2, \text{ то } C(f_{\text{ЭКВ}} \text{ Na}_2\text{SO}_4 \text{ p-ра}) = \nu(f_{\text{ЭКВ}} \text{ Na}_2\text{SO}_4) / V(p-ра)$$

$$\nu(f_{\text{ЭКВ}} \text{ Na}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ г} / 71 \text{ г/моль} = 0,28 \text{ моль.}$$

$$C(f_{\text{ЭКВ}} \text{ Na}_2\text{SO}_4 \text{ p-ра}) = 0,28 \text{ моль} / 0,420 \text{ дм}^3 = 0,6667 \text{ моль/дм}^3$$

3) Рассчитаем моляльность раствора.

$$\beta = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(p - ля)}; \text{ моль/кг}$$

$$\beta = 0,14 \text{ г} / 0,400 \text{ кг} = 0,35 \text{ моль/кг}$$

4) Титр раствора определяем по формуле $T = m(p.в) / V(p-ра); \text{ г/см}^3$

$$T = 20 \text{ г} / 420 \text{ см}^3 = 0,047619 \text{ г/см}^3$$

5) Молярная доля растворенного вещества N – отношение количества растворенного вещества к суммарному количеству всех, составляющих раствор, включая растворитель:

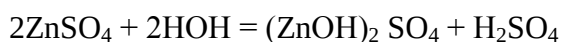
$$N(p.в.) = \frac{n(p.в.)}{n(p.в.) + n(p - ля)}$$

$$N(p.в.) = \frac{0,14 \text{ моль}}{0,14 \text{ моль} + 22,22 \text{ моль}} = 0,00626$$

12. Что такое гидролиз? От каких факторов и как зависит глубина гидролиза? Представьте в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах этих солей.

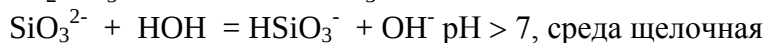
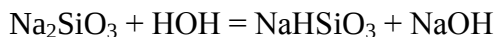
Например: Na_2SO_4 – соль образована сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергается, $\text{pH} = 7$.

ZnSO_4 - соль образована слабым основанием и сильной кислотой, гидролиз по катиону.

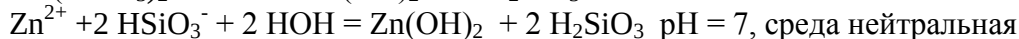
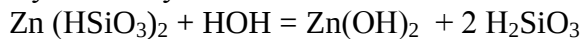




Na_2SiO_3 – соль образована сильным основанием и слабой кислотой, гидролиз по аниону.



$\text{Zn}(\text{HSiO}_3)_2$ - соль образована слабым основанием и слабой кислотой, гидролиз по катиону и аниону



13. Проведите расчет константы и степени гидролиза солей

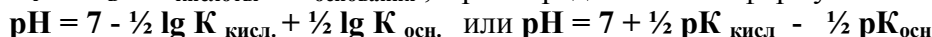
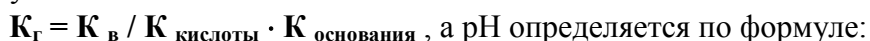
1. В случае гидролиза соли по аниону константа рассчитывается по следующей формуле:

$K_{\text{г}} = K_{\text{в}} / K_{\text{кислоты}}$, где $K_{\text{г}}$ – константа гидролиза, $K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды, $K_{\text{кислоты}}$ – константа диссоциации кислоты. pH такого раствора рассчитывается по формуле:
 $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кислоты}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ или $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кислоты}} - \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{соли}}$

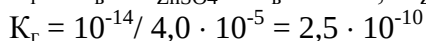
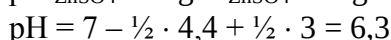
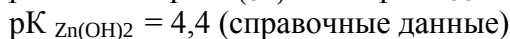
2. В случае гидролиза соли по катиону:



3. В случае гидролиза соли по катиону и аниону константа гидролиза вычисляется по формуле:



Например: из задания № 3 выбрана соль ZnSO_4 . Данная соль образована сильной кислотой и слабым основанием, следовательно гидролиз пойдет по катиону, т.е. реакция среды в растворе соли будет кислой.



14. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций с участием элементов, приведенных в вашем варианте, подберите коэффициенты методом электронного баланса и методом полуреакций.

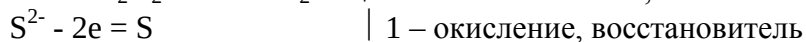
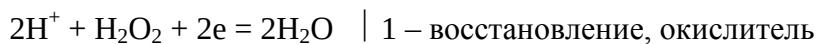
Например:

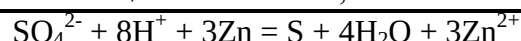
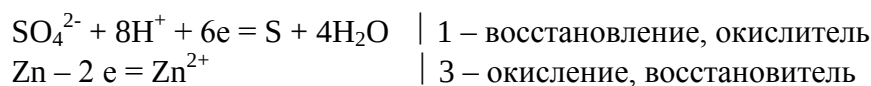
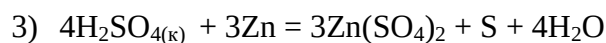
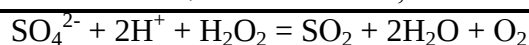
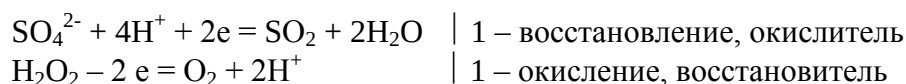
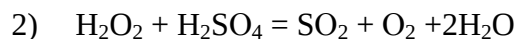
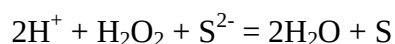
Окислители

Восстановители

$\text{O}_2, \text{O}_3, \text{S}, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{SO}_2,$
 $\text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}_2, \text{SiO}_2$

$\text{Na}, \text{Zn}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}_2$

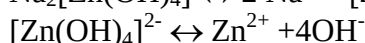
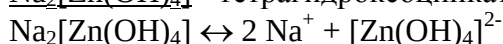




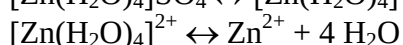
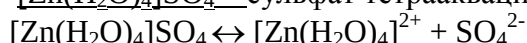
15. Составьте формулу комплексного соединения из элементов задания. Назовите составленное комплексное соединение, его составляющие. Укажите уравнения диссоциации комплексной соли по первой и второй ступени. Запишите выражение константы устойчивости комплексного иона.

комплекс-образователь	К.ч.	лиганды	Ионы внутренней сферы	Ионы внешней сферы	Константа устойчивости
Zn^{2+}	4	OH^-	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	Na^+	$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4}$
Zn^{2+}	4	H_2O	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	SO_4^{2-}	$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}$
Zn^{2+}	4	SO_3^{2-}	$[\text{Zn}(\text{SO}_3^{2-})_2]^{2-}$	Na^+	$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Zn}(\text{SO}_3)_2]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]^2}$
Zn^{2+}	4	S^{2-}	$[\text{ZnS}_2]^{2-}$	Na^+	$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{ZnS}_2]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}]^2}$
Zn^{2+}	4	S^0, OH^-	$[\text{ZnS}(\text{OH})_2]^0$	-	-
Zn^{2+}	4	$\text{H}_2\text{O}, \text{S}^{2-}$	$[\text{ZnS}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	-	-

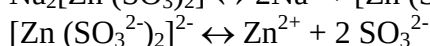
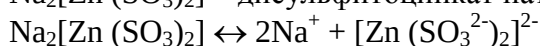
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ - тетрагидроксоцинкат натрия



$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ - сульфат тетрааквацинка



$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{SO}_3)_2]$ - дисульфитоцинкат натрия



Для нейтральных комплексов уравнение диссоциации и константу устойчивости не записываем, т.к. они не являются электролитами.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО САМОСТОЯТЕЛЬНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ВОПРОСОВ

3.1 Закон постоянства состава. Нестехиометрические соединения. Дальтони́ды и бертолли́ды

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

В 1803 г. французский химик К.-Л. Бертолле пришел к выводу, что элементы могут соединяться друг с другом в любых пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ. Однако почти все химики в те годы придерживались закона постоянства состава веществ, который сформулировал Ж.-Л. Пруст. Лишь через сто лет стали накапливаться факты, не подчиняющиеся стехиометрическим законам химии. Оказалось, что стехиометрические законы химии действительны только для молекулярных соединений, соединений с ковалентной связью, молекулярных и жидких веществ. Такие вещества получили название дальтони́дов.

К твердым веществам с ионной химической связью, к бесконечным трехмерным кристаллам законы постоянства состава и простых кратных отношений неприемлемы. Любой, даже чистый стехиометрический кристалл выше 0 К всегда станет нестехиометрическим из-за теплового движения атомов или ионов, часть которых может покинуть поверхность вещества. При этом в определенных пределах изменения состава вещества его кристаллическая структура остается неизменной. Такие вещества получили название бертолли́дов. Все составы, входящие в область однородности бертолли́да равноправны, и каждый представляет собой химическое соединение. Весь бертолли́д в целом есть непрерывный набор химических соединений, обладающих одной и той же структурой.

Бертолли́ды занимают промежуточное положение между стехиометрическими соединениями и твердыми растворами.

3.2 Газовые законы. Парциальное давление газа. Уравнение Менделеева-Клапейрона.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Взяли порцию газа некоторой массы и начали проводить над ней эксперименты. Например, изменяли некоторый параметр (например, температуру T) и наблюдали, как изменяются другие два параметра (объем V и давление p). При увеличении температуры, молекулы двигаются быстрее, соударения происходят чаще, значит, давление увеличивается и газ стремится занять больший объем. Или, если уменьшить объем, то частицам газа становится тесно, они чаще соударяются, увеличивается давление, а от большого числа соударений их скорость может увеличиваться, то есть может увеличиться температура.

Интуитивно пришли к зависимости трех макропараметров газа, которую вывел французский физик Б. Клапейрон

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

или

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

p – давление

V – объем

T – температура

$[p] = 1 \text{ Па}$ $[V] = 1 \text{ м}^3$ $[T] = 1 \text{ К}$

лат. constanta – постоянная, неизменная

то, что величина является постоянной,

обозначают как $C = \text{const}$

$$\frac{pV}{T}$$

В любом состоянии одной и той же порции газа величина $\frac{pV}{T}$ остается постоянной.

Д.И. Менделеев исследовал влияние изменения массы газа на макропараметры. Получил зависимость, которое носит название уравнение Менделеева-Клапейрона, оно же уравнение состояния идеального газа

p – давление

V – объем

T – температура

m – масса газа

M – молярная масса газа

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

R – молярная газовая постоянная $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

$[p] = 1 \text{Па}$

$[V] = 1 \text{м}^3$

$[T] = 1 \text{К}$

$[m] = 1 \text{кг}$

$[M] = 1 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$

$[R] = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

молярная газовая постоянная

Используя формулы химических характеристик вещества, основное уравнение можно записать в ином эквивалентном виде.

3.3 Несолеобразующие оксиды

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Несолеобразующие оксиды – оксиды не проявляющие ни кислотных, ни основных, ни амфотерных свойств и не образующие соли. Раньше такие оксиды называли индифферентными или безразличными, но это не верно, т.к. по своей химической природе данные оксиды достаточно реакционноспособны. По сравнению с другими видами, количество несолеобразующих оксидов невелико, их как правило образуют одно- и двухвалентные неметаллы. Типичными представителями таких оксидов являются гемидоксид азота (закись азота) N_2O , монооксид азота NO , монооксид углерода CO , монооксид кремния SiO .

3.4 Пероксиды

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Пероксиды – химические вещества, которые содержат 2 атома кислорода, связанные с другим химическим элементом: H_2O_2 , BaO_2 , K_2O_2 и т.д.

Пероксиды получают путем взаимодействия атомов металлов и кислорода. Пероксиды щелочно-земельных металлов получают путем более длительного нагревания, нежели пероксиды щелочных металлов (например, для получения пероксида бария, реакцию необходимо нагревать до 700°C).

3.5 Двойные и смешанные соли

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы водорода и гидроксид-ионы.

Соли делятся на средние, кислые и основные.

Существуют также некоторые другие типы солей, например: двойные соли, в которых содержатся два разных катиона и один анион:

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломит), $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы); смешанные соли, в которых содержится один катион и два разных аниона: CaOCl_2 (или $\text{CaCl}(\text{OCl})$) – кальциевая соль соляной и хлорноватистой (HOCl) кислот (хлорид-гипохлорит кальция). **Комплексные соли** содержат комплексные катионы или анионы: $\text{K}_3^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, $\text{K}_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}\text{Cl}_2^-$.

Согласно современным номенклатурным правилам, названия солей образуются из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже.

Например FeS – сульфид железа (II), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа (III). Атом водорода, вхо-

дящий в состав кислой соли, обозначается приставкой *гидро*- (NaHSO_3 – гидросульфит натрия), а группа OH^- – приставкой *гидроксо*- ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлорид алюминия).

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности. Классификация:

- К кислым солям относятся такие, в которых атомы водорода в кислоте частично заменены атомами металла. Их можно получить с помощью нейтрализации основания избытком кислоты.
- К средним солям или как их еще нормальным, относятся такие соли, у которых в молекулах кислоты все атомы водорода замещены на атомы металла, например, таких, как Na_2CO_3 , KNO_3 и т.д.
- К основным солям относятся те, где у которых происходит неполное или частичное замещение гидроксильных групп оснований кислотными остатками, такими, как: $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ и т.д.
- В составе двойных солей находится два различных катиона, которые получаются с помощью кристаллизации из смешанного раствора солей с разными катионами, но одинаковыми анионами.
- Но, а к смешанным солям относятся такие, в составе которых находятся два различных аниона.
- Также существуют комплексные соли, в состав которых входит комплексный катион или комплексный анион.

3.6 Органические полимеры

3.7. Элементоорганические, неорганические полимеры

3.8 История развития учения о строении атома. Первые модели атомов.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности

Открытие сложного строения атома – важнейший этап становления современной физики. В процессе создания количественной теории строения атома, позволившей объяснить атомные системы, были сформированы новые представления о свойствах микрочастиц, которые описываются квантовой механикой.

Представление об атомах как неделимых мельчайших частицах веществ, как уже отмечалось выше, возникло еще в античные времена (Демокрит, Эпикур, Лукреций). В средние века учение об атомах, будучи материалистическим, не получило признания. К началу XVIII в. атомистическая теория приобретает все большую популярность. К этому времени работами французского химика А. Лавуазье (1743–1794), великого русского ученого М.В. Ломоносова и английского химика и физика Д. Дальтона (1766–1844) была доказана реальность существования атомов. Однако в это время вопрос о внутреннем строении атомов даже не возникал, так как атомы считались неделимыми.

Большую роль в развитии атомистической теории сыграл выдающийся русский химик Д.И. Менделеев, разработавший в 1869 г. периодическую систему элементов, в которой впервые на научной основе был поставлен вопрос о единой природе атомов. Во второй половине XIX в. было экспериментально доказано, что электрон является одной из основных частей любого вещества. Эти выводы, а также многочисленные экспериментальные данные привели к тому, что в начале XX в. серьезно встал вопрос о строении атома.

Существование закономерной связи между всеми химическими элементами, ярко выраженное в периодической системе Менделеева, наталкивает на мысль о том, что в основе строения всех атомов лежит общее свойство: все они находятся в близком родстве друг с другом.

Однако до конца XIX в. в химии господствовало метафизическое убеждение, что атом есть наименьшая частица простого вещества, последний предел делимости материи. При всех химических превращениях разрушаются и вновь создаются только молекулы, атомы же остаются неизменными и не могут дробиться на более мелкие части. Различные предположения о строении атома долгое время не подтверждались какими-либо экспериментальными данными. Лишь в конце XIX в. были сделаны открытия, показавшие сложность строения атома и возможность превращения при определенных условиях одних атомов в другие. На основе этих открытий начало быстро развиваться учение о строении атома.

Первые косвенные подтверждения о сложной структуре атомов были получены при изучении катодных лучей, возникающих при электрическом разряде в сильно разреженных газах. Изучение свойств этих лучей привело к заключению, что они представляют собой поток мельчайших частиц, несущих отрицательный электрический заряд и летящих со скоростью, близкой к скорости света. Особыми приемами удалось определить массу катодных частиц и величину их заряда, выяснить, что они не зависят ни от природы газа, остающегося в трубке, ни от вещества, из которого сделаны электроды, ни от прочих условий опыта. Кроме того, катодные частицы известны только в заряженном состоянии и не могут быть лишены своих зарядов и превращены в электронейтральные частицы: электрический заряд составляет сущность их природы. Эти частицы, получившие название *электронов*, были открыты в 1897 г. английским физиком Дж. Томсоном.

3.9 Атомные спектры. Постулаты Бора

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности. Первая попытка построить качественно новую - квантовую - теорию атома была предпринята в 1913 г. датским физиком Нильсом Бором (1885--1962). Он поставил перед собой цель связать в единое целое эмпирические закономерности линейчатых спектров, ящериновую модель атома Резерфорда и квантовый характер излучения и поглощения света. В основе своей теории Бор положил два постулата.

Первый постулат Бора (постулат стационарных состояний): в атоме существуют стационарные (не изменяющиеся со временем) состояния, в которых он не излучает энергии. Стационарным состояниям атома соответствуют стационарные орбиты, по которым движутся электроны. Движение электронов по стационарным орбитам не сопровождается излучением электромагнитных волн.

В стационарном состоянии атома электрон, двигаясь по круговой орбите, должен иметь дискретные квантованные значения момента импульса, удовлетворяющие условию

$$m_e v r_n = n \hbar \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (210.1)$$

где m_e - масса электрона, v - его скорость по n -й орбите радиуса r_n ,

$$\hbar = h/(2\pi).$$

Второй постулат Бора (правило частот): при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую излучается (поглощается) один фотон с энергией

$$h\nu = E_n - E_m, \quad (210.2)$$

равной разности энергий соответствующих стационарных состояний (E_n и E_m - соответственно энергии стационарных состояний атома до и после излучения (поглощения)). При $E_m < E_n$ происходит излучение фотона (переход атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией, т. е. переход электрона с более удаленной от ядра орбиты на более близлежащую), при $E_m > E_n$ - его поглощение (переход атома в состояние с большей энергией, т. е. переход электрона на более удаленную от ядра орбиту). Набор возможных дискретных частот $\nu = (E_n - E_m)/h$ квантовых переходов и определяет линейчатый спектр атома.

3.10 Предпосылки возникновения периодического закона. Значение открытия периодического закона

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Надо сказать, что в течение первых десятилетий XIX в. в развитии химии наблюдался быстрый прогресс. Возникшая в самом начале столетия, химическая атомистика явилась мощным стимулом для разработки теоретических проблем и развития экспериментальных исследований, которые привели к открытиям основных химических законов

Первые попытки систематизировать известные к тому времени элементы предпринял в 1789г. А.Лавуазье в своем учебнике химии. Его Таблица простых тел включала 35 простых веществ. А к моменту открытия периодического закона их уже насчитывалось 63. Надо сказать, что в первой половине XIX в. ученые предлагали различные классификации элементов, сходных по своим свойствам. Однако попытки установить закономерности изменений свойств в зависимости от атомного веса носили случайный характер и ограничивались большей частью констатацией отдельных фактов правильных отношений численных значений атомных весов между отдельными элементами в группах сходных элементов. Например, немецкий химик И.Деберейнер в 1816 – 1829гг. при сопоставлении атомных весов некоторых химически сходных элементов нашел, что для многих широко распространенных в природе элементов эти числа довольно близки, а для таких элементов, как Fe, Co, Ni, Cr, Mn, они практически одинаковы. Кроме того, он отметил, что относительный атомный вес SrO представляет собой приблизительное среднее арифметическое из атомных весов CaO и BaO. На этой основе Деберейнер предложил закон триад, состоящий в том, что сходные по химическим свойствам элементы могут быть сведены в группы по три элемента (триады), например Cl, Br, I или Ca, Sr, Ba. При этом атомный вес среднего элемента триады близок к половине суммы атомных весов крайних элементов.

Среди других исследователей, занимавшихся в 60-х годах XIX века сопоставлениями атомных весов элементов с учетом их различных свойств, можно назвать немецкого химика Л.Мейера. В 1864г. он опубликовал книгу Современные теории химии и их значение для химической статистики в которой приведена таблица из 44 элементов (известно в это время 63), расставленных в шести столбцах в соответствии с их валентностью по водороду. Из этой таблицы видно, что Мейер стремился, прежде всего, констатировать правильность в разностях значений атомных весов в группах сходных элементов. Однако он был далек от того, чтобы заметить наиболее существенную черту внутренней связи между элементами – периодичность их свойств. Даже в 1870г., уже после появления нескольких сообщений Д.И.Менделеева о периодическом законе, Мейер, опубликовавший кривую периодического изменения атомных объемов, не смог увидеть в этой кривой, представляющей собой одно из выражений периодического закона, основного признака закона. Между тем, через несколько месяцев после появления первых сообщений Д.И.Менделеева об открытом им периодическом законе, Л.Мейер выступил с претензией на приоритет этого открытия и в течение ряда лет настойчиво высказывал притязания по этому поводу.

3.11 Исторические предпосылки развития теории строения вещества.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Работы предшественников А. М. Бутлерова

1. Введение французскими химиками Л. Гитоном де Морво и А. Лавуазье термина «радикал» и истолкование органической химии как химии сложных радикалов (Ж. Дюма и Ф. Велер).

В 20—30-х гг. XX в. прошлого столетия сформировалась теория радикалов (Й. Берцелиус, Ю. Либих, Ж. Дюма), явившаяся одной из первых попыток объяснить природу органических веществ. Считалось, что органические вещества построены из радикалов — групп атомов, без изменения переходящих из одного соединения в другое при химических реакциях. Радикалы рассматривали как «подлинные элементы органической химии» и считали их устойчивость постоянным свойством. Такие представления могут быть оценены как

односторонние, хотя их признают и в настоящее время, когда доказано существование органических радикалов как промежуточных частиц, возникающих в ходе химических реакций. Этим не исчерпывается многообразная природа органических веществ и их превращений. 2. Создание теории типов французскими химиками Ж. Дюма, Ш. Жераром и О. Лораном (1848—1853), согласно которой органические вещества рассматривают как производные простейших неорганических веществ: водорода, хлороводорода, воды, аммиака. Такие формулы несколько похожи на современные. Но сторонники теории типов не считали их отражающими реальное строение веществ и писали множество различных формул одного соединения в зависимости от химических реакций, которые пытались записать с помощью этих формул. Строение молекул они считали принципиально непознаваемым, что наносило вред развитию науки.

3. Введение Й. Берцелиусом в 1830 г. термина «изомерия» для явления существования веществ одинакового состава, обладающих различными свойствами.

4. Успехи в синтезе органических соединений, в результате которых было развеяно учение о витализме, то есть о «жизненной силе», под влиянием которой якобы в организме живых существ образуются органические вещества:

- в 1828 г. Ф. Велер из неорганического вещества (цианата аммония) синтезировал мочевину;
- в 1842 г. русский химик Н. Н. Зинин получил анилин;
- в 1845 г. немецкий химик А. Кольбе синтезировал уксусную кислоту;
- в 1854 г. французский химик М. Бертло синтезировал жиры, и, наконец,
- в 1861 г. сам А. М. Бутлеров синтезировал сахароподобное вещество.

5. В середине XVIII в. химия становится более строгой наукой. В результате работ Э. Франкланда и А. Кекуле утвердилось понятие о валентности атомов химических элементов. Кекуле развил представление о четырехвалентности углерода. Благодаря трудам Каннищаро четче стали понятия об атомных и молекулярных массах, уточнены их значения и способы определения.

В 1860 г. более 140 ведущих химиков из разных стран Европы собрались на международный конгресс в г. Карлсруэ. Конгресс стал очень важным событием в истории химии: были обобщены успехи науки и подготовлены условия для нового этапа в развитии органической химии — появления теории химического строения органических веществ А. М. Бутлерова (1861 г.), а также для фундаментального открытия Д. И. Менделеева — Периодического закона и системы химических элементов (1869 г.).

В 1861 г. А. М. Бутлеров выступил на съезде врачей и естествоиспытателей в г. Шпейере с докладом «О химическом строении тел». В нем он изложил основы разработанной им теории химического строения органических соединений. Под химическим строением ученый понимал порядок соединения атомов в молекулах.

3.12 Свойства молекул с различным типом связи

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Мельчайшей частицей вещества является молекула, образующаяся в результате взаимодействия атомов, между которыми действуют химические связи или химическая связь. Учение о химической связи составляет основу теоретической химии. Химическая связь возникает при взаимодействии двух (иногда более) атомов. Образование связи происходит с выделением энергии.

Химическая связь — это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, кристаллы.

Химическая связь по своей природе едина: она имеет электростатическое происхождение. Но в разнообразных химических соединениях химическая связь бывает различного типа; наиболее важные типы химической связи — это ковалентная (неполярная, полярная), ионная, металлическая. Разновидностями этих типов связи являются донорно-акцепторная, водородная и др. Между атомами металлов возникает металлическая связь.

Химическая связь, осуществляемая за счет образования общей, или поделенной, пары или нескольких пар электронов, называется ковалентной. В образование одной общей пары электронов каждый атом вносит по одному электрону, т.е. участвует «в равной доле» (Льюис, 1916 г.). Ниже приведены схемы образования химических связей в молекулах H_2 , F_2 , NH_3 и CH_4 . Электроны, принадлежащие различным атомам, обозначены различными символами.

В результате образования химических связей каждый из атомов в молекуле имеет устойчивую двух- и восьмиэлектронную конфигурацию.

При возникновении ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков атомов с образованием молекулярного электронного облака, сопровождающееся выигрышем энергии. Молекулярное электронное облако располагается между центрами обоих ядер и обладает повышенной электронной плотностью по сравнению с плотностью атомного электронного облака.

Осуществление ковалентной связи возможно лишь в случае антипараллельных спинов неспаренных электронов, принадлежащих различным атомам. При параллельных спинах электронов атомы не притягиваются, а отталкиваются: ковалентная связь не осуществляется. Метод описания химической связи, образование которой связано с общей электронной парой, называется методом валентных связей (МВС).

3.13 Типы кристаллических решеток

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

В совокупности различные типы кристаллических решеток веществ представляют собой сетки с различной пространственной ориентацией, в узлах которых располагаются ионы, молекулы или атомы. Это стабильное геометрическое пространственное положение и называется кристаллической решеткой вещества. Расстояние между узлами одной кристаллической ячейки называется периодом идентичности. Пространственные углы, под которыми расположены узлы ячейки, называются параметрами. По способу построения связей кристаллические решетки могут быть простыми, базоцентрированными, гранецентрированными и объемно-центрированными. Если частицы вещества расположены лишь в углах параллелепипеда, такая решетка называется простой.

Если, кроме узлов, частицы вещества расположены и в середине пространственных диагоналей, то такое построение частиц в веществе имеет название объемно-центрированной кристаллической решетки.

Если кроме узлов в вершинах решетки имеется узел и в месте, где пересекаются воображаемые диагонали параллелепипеда, то перед вами - гранецентрированный тип решетки.

3.14 Водородная связь

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию молекул, что приводит к повышению температур кипения и плавления вещества. Например, этиловый спирт C_2H_5OH , способный к ассоциации, кипит при $+78,3^{\circ}C$, а диметиловый эфир CH_3OCH_3 , не образующий водородных связей, лишь при $24^{\circ}C$ (молекулярная формула обоих веществ C_2H_6O).

Образование Н-связей с молекулами растворителя способствует улучшению растворимости. Так, метиловый и этиловый спирты (CH_3OH , C_2H_5OH), образуя Н-связи с молекулами воды, неограниченно в ней растворяются.

Внутримолекулярная водородная связь образуется при благоприятном пространственном расположении в молекуле соответствующих групп атомов и специфически влияет на свойства. Например, Н-связь внутри молекул салициловой кислоты повышает ее кислотность.

3.15 Внутренняя энергия системы

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Внутренняя энергия термодинамической системы определена с точностью до произвольной постоянной величины.

Внутренняя энергия термодинамической системы U состоит из энергии движения молекул, энергий молекулярного, внутриаомного и других взаимодействий. В общем случае при термодинамическом анализе внутреннюю энергию не разделяют на составляющие части, а считают, что она является функцией состояния, т.е. определяет внутреннее состояние системы и зависит от параметров состояния.

Экспериментальные исследования свойств газов показали, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры и не зависит от давления газа и занимаемого им объема.

Изменение внутренней энергии термодинамической системы всегда сопоставляется с физическими величинами: количеством работы, количеством термического воздействия, количеством химического или электрического воздействия.

В зависимости от свойств и конкретных условий систему можно заставить либо передавать часть своей внутренней энергии, либо воспринимать воздействия от окружающей среды.

Изменение внутренней энергии термодинамической системы равно разности между количеством теплоты и количеством механической работы.

Во внутреннюю энергию термодинамической системы не включают потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, а также кинетическую энергию движения системы как целого.

U - внутренняя энергия термодинамической системы; E_t - энергия (t - го тела окружающей среды; $\sum$ - общее число таких тел.

3.16 Свободная и связанная энергия системы.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

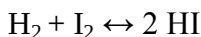
Обратимые и необратимые химические процессы. Химическое и фазовое равновесие. Факторы, воздействующие на химическое равновесие. Методы управления технологическими процессами, основанные на изменении скорости химических реакций и смещении химического равновесия.

Реакция, протекающая до конца, то есть до полного израсходования одного из реагирующих веществ называется необратимой.

Например: взаимодействие алюминия с соляной кислотой идет необратимо. Обратный процесс взаимодействия хлорида алюминия и водорода с получением алюминия и соляной кислоты невозможен.

Однако большинство химических реакций протекает не до конца, когда ни одно из исходных веществ не расходуется полностью. Такие реакции называются обратимыми.

В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства обычно ставят разнотеленные стрелки, которые характеризуют одновременное протекание процессов в двух взаимно противоположных направлениях:



3.17 Порядок и молекулярность реакции

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Число молекул, вступающих в реакцию, определяют молекулярность реакции.

Так, если в реакцию вступает одна молекула, то такая реакция называется молекулярной реакцией. Если в реакции участвуют две молекулы (безразлично, одинаковые или нет), то такая реакция называется бимолекулярной. Встречаются также тримолекулярные реакции.

Реакции более высокой степени молекулярности крайне редки из-за малой вероятности одновременного столкновения большого числа молекул.

Поэтому большинство реакций протекают в несколько элементарных, простых стадий, в которых участвует небольшое число молекул.

Определить такие стадии – значит определить механизм, или путь реакции.

Скорость всей реакции определяется скоростью её наиболее медленной стадии, которая и определяет механизм.

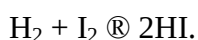
Поэтому закон действующих масс справедлив только для таких элементарных стадий.

Молекулярность реакции легко определить в случае простых реакций, протекающих в одну стадию. В большинстве же случаев довольно трудно найти молекулярность реакции.

Поэтому вводится понятие порядка реакции, который можно найти из кинетических уравнений, полученных экспериментально.

Порядок реакции по данному веществу равен степени, в которой концентрация данного вещества входит в уравнение скорости реакции.

Сумма показателей степеней, в которых концентрация всех исходных веществ входит в уравнение скорости реакции, равна порядку реакции в целом. Порядок химической реакции по веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом реакции лишь в очень простых реакциях, например в реакции синтеза йодистого водорода:

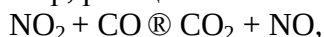


Порядок этой реакции по водороду (первый) и йоду (первый) равны стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции (второй) равен сумме стехиометрических коэффициентов в уравнении скорости реакции

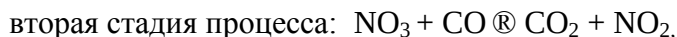
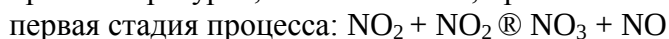
В подавляющем большинстве случаев порядок реакции по веществу отличается от стехиометрических коэффициентов уравнения реакции для этого вещества.

Соответственно общий порядок реакции обычно не равен сумме стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

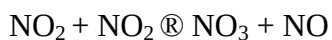
Например, реакция



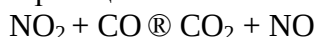
при температурах, меньших 298K, протекает по следующему механизму:



причем лимитирующей, т.е. скорость определяющей стадией является первая стадия процесса:

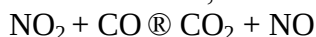


Согласно второму постулату химической кинетики, который утверждает, что скорость элементарной (однстадийной) реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, получим зависимость скорости реакции



от концентрации реагирующих веществ:

Обратите внимание, что скорость реакции



не зависит от концентрации оксида углерода CO.

Уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от концентрации каждого вещества, называют кинетическим уравнением реакции в дифференциальной форме.

К сожалению, кинетическое уравнение реакции может быть получено только при её экспериментальном изучении и не может быть выведено из стехиометрического уравнения.

3.18 Цепные и фотохимические реакции

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Цепные реакции играют важную роль во многих отраслях химии, в частности, в фотохимии, в органической химии, в процессах получения ядерной энергии. Сгорание топлива в двигателях внутреннего сгорания, крекинг углеводородного сырья, процессы полимеризации - все это процессы, протекающие по цепному механизму. Характерной особенностью цепных реакций является участие в них активных частиц (свободных атомов, радикалов, возбужденных молекул и др.), которые сталкиваясь с молекулами исходных веществ, образуют конечные продукты и новые активные частицы, которые вновь вступают в реакцию и т.д. Цепные реакции протекают обычно с большой скоростью и часто имеют характер взрыва.

Цепная реакция состоит из трех стадий:

1. Стадия инициирования. На этой стадии под действием света, нагревания, радиоактивного излучения или благодаря присутствию в системе специальных веществ - инициаторов, образуются активные частицы, например, радикалы.

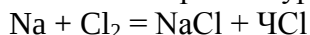
2. Стадия развития цепи. На этой стадии активные частицы взаимодействуют с исходными молекулами с образованием продуктов реакции и активных частиц. Стадия развития цепи состоит из многих тысяч и миллионов таких элементарных актов.

3. Стадия обрыва цепи. На этой стадии происходит разрушение активных частиц вследствие их столкновения между собой, со стенками сосуда или под действием специальных веществ - ингибиторов. На этом цепная реакция прекращается.

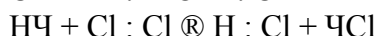
В качестве примера цепной реакции рассмотрим взаимодействие водорода с хлором, которое протекает со взрывом под действием света:

На стадии инициирования происходит разрыв ковалентной связи в молекуле хлора с образованием двух атомов, имеющих неспаренные электроны, т.е. радикалов:

Появление радикалов хлора, а, значит, и цепную реакцию, можно вызвать и в темноте, если ввести в смесь газов небольшое количество паров натрия, который будет взаимодействовать с хлором по уравнению:



На стадии развития цепи протекают процессы:



и так далее. На стадии обрыва цепи реакция прекращается вследствие столкновения радикалов:



Фотохимическими называются реакции, протекающие под действием света.

При фотохимических реакциях энергия, необходимая для поддержания реакции или ее возбуждения, подводится в форме электромагнитных колебаний. К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез (синтез углеводов из диоксида углерода и воды в растениях), фотографический процесс, выцветание красок, люминесценция и др. К фотохимическим реакциям относится и взаимодействие водорода с хлором, рассмотренное выше.

Фотохимическое действие света состоит в том, что молекулы реагирующего вещества, поглощая кванты света, возбуждаются, т.е. увеличивается их внутренняя энергия и становятся реакционноспособными.

Фотохимические реакции можно разделить на две группы:

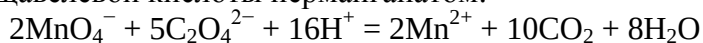
1. Реакции, которые термодинамически должны протекать самопроизвольно ($DG < 0$), например, реакция водорода с хлором. Свет играет только роль возбудителя реакции, т.е. способствует преодолению потенциального барьера.

2. Реакции, термодинамически несамопроизвольные ($DG > 0$). Для их проведения необходима затрата энергии извне, которая доставляется в форме электромагнитных колебаний.

3.19 Автокатализ

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Автокатализ — катализ химической реакции одним из её продуктов или исходных веществ. Одним из наиболее широко известных примеров автокатализа является окисление щавелевой кислоты перманганатом:



Катализатором этой реакции являются ионы Mn^{2+} . При комнатной температуре эта реакция вначале протекает медленно, но по мере накопления в растворе продукта-катализатора, она ускоряется.

Автокатализ играет ключевую роль в эволюционной химии, поскольку реакция, катализируемая собственными продуктами, получает преимущество перед реакциями, получающими катализатор извне (тем более — перед некаталитическими реакциями), что создает условия для естественного отбора.

3.20 Ферментативный катализ

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ (биокатализ), ускорение биохим. р-ций при участии белковых макромолекул, называемых ферментами (энзимами). Ферментативный катализ — разновидность катализа, хотя термин "ферментация" (брожение) известен с давних времен, когда еще не было понятия хим. катализа.

Первое исследование ферментативного катализа как хим. процесса было выполнено К. Кирхгофом, который в 1814 продемонстрировал ферментативную конверсию крахмала в растворимые углеводы.

Заметный вклад в представление о природе ферментативного катализа внесли работы И. Берцелиуса и Э. Мичерлиха, которые включили ферментативные р-ции в категорию хим. каталитич. процессов. В кон. 19 в. Э. Фишер высказал гипотезу о специфичности ферментативных р-ций и тесном стерич. соответствии между субстратом и активным центром фермента. Основы кинетики ферментативных р-ций были заложены в работах Л. Михаэлиса (1913).

3.21 Ингибиторы химического процесса

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Ингибиторы химические, вещества, тормозящие разнообразные химические реакции; находят широкое применение для предотвращения или замедления нежелательных процессов, например коррозионного разрушения металлов, окисления топлив, смазочных масел и пищевых продуктов, полимеризации, старения полимеров и др. Характерной особенностью ингибиторов химических является эффективность их в малых концентрациях — от тысячных долей % до нескольких %. Эффективность ингибирования зависит от природы ингибитора химического и характера ингибируемой реакции, а также от количества ингибитора химического, времени его введения в реакционную среду, температуры, содержания других веществ, влияющих на эффективность ингибитора.

Ингибиторы коррозии вводят в коррозионно-активную среду для защиты металлов от коррозии. Ингибиторы коррозии относятся к наиболее эффективным средствам борьбы с коррозией и находят широкое применение при травлении металлов с целью удаления окислов, для защиты энергетического оборудования, при добыче и перера-

ботке нефти и газа, в промышленном и бытовом водоснабжении, в охладительных системах промышленного оборудования и транспортных средств (двигатели внутреннего сгорания), для защиты от атмосферной коррозии изделий машиностроения, при гидроиспытаниях и т. д. Широко используют ингибиторы химические для защиты деталей машин и приборов во время межоперационного хранения, консервации и транспортировки. Защитное действие ингибиторов коррозии определяется их способностью изменять кинетику электрохимических реакций, обуславливающих коррозионный процесс. В зависимости от того, какую из электрохимических реакций сильнее тормозят ингибиторы коррозии, они делятся на анодные, катодные и смешанные. К анодным ингибиторам коррозии относятся, например, такие окислители, как хроматы и нитриты, широко применяемые в промышленности (авиационной, химической, нефтеперерабатывающей и т. д.).

3.22 Фазовые равновесия

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Равновесие фаз в термодинамике — состояние, при котором фазы в термодинамической системе находятся в состоянии теплового, механического и химического равновесия.

Типы фазовых равновесий:

Тепловое равновесие означает, что все фазы вещества в системе имеют одинаковую температуру.

Механическое равновесие означает равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз. Строго говоря, в реальных системах эти давления равны лишь приближенно, разность давлений создается поверхностным натяжением.

Химическое равновесие выражается в равенстве химических потенциалов всех фаз вещества.

3.23 Механизм растворения

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Воспользовавшись справочником Б.Яворского и А.Детлафа (1990), работой В.Эткина (2006) и словарными определениями, мы схематизировали на представленном рисунке терминологию, относящуюся к понятию “энергия” в термодинамике. На этой схеме мы воспользовались общепринятой символикой. На схеме учтена классификация энергии по формам и видам, опубликованная в работах И.Когана (2007, 2009).

В 1882 г. Г.Гельмгольц ввел деление внутренней энергии системы на свободную энергию и связанную энергию. Свободная энергия – это работоспособная часть внутренней энергии системы. А связанная энергия – это неработоспособная часть внутренней энергии системы, связанная с хаотическим движением составляющих систему частиц, или так называемая “обесцененная” энергия системы. Ее называют также энергией Гельмгольца. Классификация Гельмгольца показана на схеме штрих-пунктирными линиями.

3.24 Закон разбавления Оствальда

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Степень диссоциации ($\alpha_{\text{дис}}$) и константа диссоциации ($K_{\text{дис}}$) слабого электролита количественно связаны между собой. Выведем уравнение этой связи на примере слабой одноосновной кислоты типа HAn.

Из уравнения $\text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^-$ видно, что из одной молекулы кислоты в растворе в результате диссоциации появляется один катион (H^+) и один анион (An^-). Зная, какая часть электролита в растворе продиссоциировала, можно рассчитать концентрацию ионов в растворе. Пусть концентрация кислоты в растворе равна $C_{\text{м}}$ (моль/л), степень диссоциации кислоты в этом растворе - $\alpha_{\text{дис}}$, тогда:

Концентрация кислоты, которая продиссоциировала - $C_{\text{м дис}}(\text{HAn}) = \alpha_{\text{дис}} C_{\text{м}}(\text{HAn})$

Концентрация ионов в растворе - $C_{\text{м}}(\text{H}^+) = C_{\text{м дис}}(\text{HAn}) = \alpha_{\text{дис}} C_{\text{м}}(\text{моль/л})$,

$$C_M (An^-) = C_{M \text{ дис}}(HAn) = a_{\text{дис}} C_{M \text{ дис}} \text{ (моль/л)}.$$

Часть концентрации кислоты, которая не продиссоциировала и находится в растворе в молекулярной форме:

$$C_{M(\text{мол})} = C_M (HAn) - C_{M \text{ дис}}(HAn) = C_M (HAn) - a_{\text{дис}} C_M (HAn) = (1-a_{\text{дис}}) C_M.$$

Тогда запишем выражение для $K_{\text{рав}}$ с учетом сделанных вычислений:

$$K_{\text{лис}} = \frac{C_M(H^+) \cdot C_M(An^-)}{C_{M(\text{мол})}} = \frac{(a_{\text{дис}} C_M) \cdot (a_{\text{дис}} C_M)}{(1-a_{\text{дис}}) C_M} = \frac{(a_{\text{дис}})^2 (C_M)^2}{(1-a_{\text{дис}}) C_M} = \frac{(a_{\text{дис}})^2 C_M}{(1-a_{\text{дис}})}$$

Для слабых электролитов $a_{\text{дис}} \ll 1$, поэтому уравнение для $K_{\text{дис}}$ можно упростить:

$$K_{\text{лис}} = a_{\text{дис}}^2 C_M$$

Это выражение носит название **закона разбавления Оствальда** и определяет зависимость $a_{\text{дис}}$ от концентрации **слабого** электролита в растворе: $a_{\text{дис}} = (K_{\text{лис}} / C_M(HAn))^{1/2}$.

Из уравнения видно, при уменьшении концентрации слабого электролита в растворе, степень диссоциации его увеличивается. Для многоосновных кислот по закону разбавления Оствальда степень диссоциации рассчитывается для каждой ступени отдельно.

3.25 Протолитическая теория Бренстеда-Лоури

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

В 1923 году Бренстед и Лоури разработали протонную теорию кислот и оснований.

Согласно этой теории:

- Кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (и ионы) способны отдавать протон, т.е. быть донором протонов. (НВ)

- Основанием называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (и ионы) способны присоединять протоны, т.е. быть акцепторами протонов. (В)

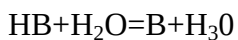
Молекула и ион или 2 иона, отличающиеся друг от друга на передаваемый протон, называются сопряжённой кислотно-основной парой.

В водных растворах кислот и оснований можно выделить 2 сопряжённые пары, одну из которых образует растворитель.

Равновесие, устанавливающееся в растворах между кислотами и сопряжёнными основаниями, называется протолитическим равновесием или кислотно-основным равновесием.

В водных растворах для произвольной кислоты (НВ) функцию основания выполняет вода.

2 кислотно-основная пара



Кислота1 основание2 основание1 кислота2

1кислотно-основная пара

(сопряжённая пара)

Сила кислот определяется их способностью отдавать протон, а оснований – принимать его.

Мерой этой способности служит соответственно константа кислотности (K_a) и основности (K_b).

Константа вышеприведённого процесса будет иметь вид:

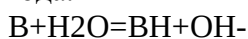
$$K = [В^-] \cdot [H_3O^+] / [HВ] \cdot [H_2O]$$

Поскольку концентрация $[H_2O]$ – const, то и $K[H_2O]$ – const, тогда

Константа кислотности

$$K_a = [В^-] \cdot [H_3O^+] / [HВ] = K[H_2O]$$

Для произвольного основания Вв водном растворе функцию кислоты будет выполнять вода.



Основание¹ кислота² кислота¹ основание²

Константа основности

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Константы кислотности и основности в сопряжённой паре для водного раствора связаны между собой соотношением:

$$K_a \cdot K_b = K_w = [H_3O^+][OH^-] - \text{ионное произведение воды.}$$

Чем сильнее кислота, тем слабее сопряжённое ей основание, и наоборот.

Для удобства расчётов часто пользуются не самими константами, а их показателями, т.е. десятичными $\lg$, взятыми со знаком «минус».

$$pK_a = -\lg K_a$$

$$pK_b = -\lg K_b$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

Классификация кислот и оснований Бренстеда:

Кислоты подразделяются на:

1). Нейтральные: HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 .

2) Катионные: NH_4^+, H_3O^+

3). Анионные: $HO_4^-, H_2PO_4^-$

Основания:

1). Нейтральные: NH_3, H_2O

2). Катионные: $NH_2-NH_3^+$

3). Анионные: OH^-, CH_3COO^-, Cl^-

Электронная теория Льюиса

Отличительный признак кислот и оснований Льюиса является то, что они взаимодействуют друг с другом с образованием донорно-акцепторных связей.

По Льюису:

- Кислота – это вещество, принимающее электронную пару, т.е. акцептор электрона.

- Основание – это вещество, поставляющее электроны для образования химической связи, т.е. донор электронов.

В результате приобретаются пары электронов, атомом, ответственным за кислотные свойства рассматриваемого соединения часто возникают завершённые электронные конфигурации.

Основания Льюиса должны обладать одной парой валентных электронов, которые они способны предоставить партнёру для образования ковалентной связи.

К основаниям Льюиса относятся галогенид-ионы, аммиак, алифатические и ароматические амины, кислородные соединения R_2CO (R – органический радикал).

Кислоты Льюиса – это любые соединения со свободной орбиталью. Это галогениды бора, алюминия, кремния, олова и другие соединения.

Достоинства теории Льюиса:

- применимость к широкому кругу реакций.

Рассмотренные теории диссоциации кислот и оснований не противоречат, а дополняют друг друга и имеют глубокую внутреннюю связь. Так, кислоты, по Бренстеду, можно рассматривать как частный случай льюисовских кислот, поскольку протон характеризуется большим сродством к электронной паре и может рассматриваться, по Льюису, как кислота.

3.26 Кислоты и основания Льюиса

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Сила кислот и оснований Льюиса определяется константой равновесия K образования продукта нейтрализации АВ:

$$K = \dots \quad (3.2)$$

В бренстедовских кислотно-основных реакциях основания всегда координируются с протоном. Если же данная молекула или анион координируется с одной из миллионов

возможных кислот Льюиса, то эта молекула или ион уже считаются основанием Льюиса. Таким образом, основность по Бренстеду можно определить как частный случай основности по Льюису, в котором основания образуют связь с протоном.

Кислоты Льюиса можно разделить на классы в зависимости от того, с каким атомом кислоты координируется основание. Например, BF_3 можно считать бор-кислотой (В-кислотой), поскольку реагирующее основание образует связь с бором. Когда *трет*-бутильный катион координируется с хлорид-ионом и дает *трет*-бутилхлорид, его можно считать С-кислотой. Ион нитрония (NO_2^+) в большинстве реакций действует как N-кислота и т.д.

Кислоты Льюиса	BF_3 В-кислота	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ С-кислота	NO_2^+ N-кислота	CH_3O^+ О-кислота
Кислоты Бренстеда		CH_3NO_2 СН-кислота	CH_3NH_3^+ NH-кислота	CH_3OH ОН-кислота

Сила основания В, определяемая константой равновесия в уравнении (3.2), естественно, зависит от природы кислоты А. Это связано с тем, что энергия взаимодействия зависит от относительного положения уровней ВЗМО основания и НСМО кислоты (разд. 2.3.4, гл. 2), а положение этих уровней связано с электроотрицательностью данного элемента. Так, сила основания в реакции с С-кислотами (карбокатионами) называется основностью по углероду, в реакции с BF_3 - основностью по бору и т.д. Следует ожидать, что основность, например, по углероду, для данного основания не будет постоянной для всех С-кислот; $K_{\text{в}}$ в уравнении (3.2) должна, может быть, и в небольшой степени, но все же изменяться при изменении карбокатиона, с которым координируется основание. Следовательно, нужно различать и основность по CH_3^+ , C_6H_5^+ , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, $\text{CH}_3-\text{C}^+=\text{O}$ и т.д.

Аналогично кислотам, основания Льюиса (и Бренстеда) можно классифицировать как С- (например, CN^-), N- или О-основания.

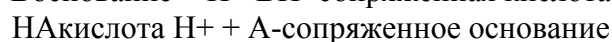
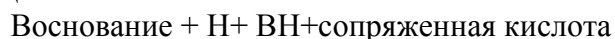
Для органической химии наиболее важное значение имеют С-кислоты, т.е. карбокатионы, и С-основания, т.е. карбанионы. Эти, как правило нестабильные частицы образуются в качестве интермедиатов во многих реакциях и будут подробно рассматриваться в данной и последующих главах.

3.27 Буферные системы

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Буферными называют растворы, рН которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разведении. Простейший буферный раствор - это смесь слабой кислоты и соли, имеющей с этой кислотой общий анион (например, смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa), либо смесь слабого основания и соли, имеющей с этим основанием общий катион (например, смесь гидроксида аммония NH_4OH с хлоридом аммония NH_4Cl).

С точки зрения протонной теории Согласно протонной теории, кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны отдавать протон, т.е. быть донором протонов; основанием называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны присоединять протоны, т.е. быть акцептором протонов. буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:



Сопряженные кислотно-основные пары В /ВН⁺ и А- /НА называют буферными системами.

Буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство рН биологических жидкостей, тканей и органов - кислотно-основной гомеостаз. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

Классификация кислотно-основных буферных систем. Буферные системы могут быть четырех типов:

Слабая кислота и ее анион A^- / HA :

ацетатная буферная система CH_3COO^- / CH_3COOH в растворе CH_3COONa и CH_3COOH , область действия рН 3,8 - 5,8.

Водород-карбонатная система HCO_3^- / H_2CO_3 в растворе $NaHCO_3$ и H_2CO_3 , область её действия - рН 5,4 - 7,4.

Слабое основание и его катион B / BH^+ :

аммиачная буферная система NH_3 / NH_4^+ в растворе NH_3 и NH_4Cl , область ее действия - рН 8,2 - 10,2.

Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей:

карбонатная буферная система CO_3^{2-} / HCO_3^- в растворе Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, область ее действия рН 9,3 - 11,3.

фосфатная буферная система $HPO_4^{2-} / H_2PO_4^-$ в растворе Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , область ее действия рН 6,2 - 8,2.

Эти солевые буферные системы можно отнести к 1-му типу, т. к. одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион $H_2PO_4^-$ является слабой кислотой.

4. Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изоэлектрическом состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из ИЭС в форму "белок-кислота" или соответственно в форму "белок-основание". При этом образуется смесь двух форм белка: (R - макромолекулярный остаток белка)

а) слабая "белок-кислота" + соль этой слабой кислоты:

$COO^- - COOH$

$R - CH + H^+ R - CH$

$N + H_3 N + H_3$

основание A^- сопряженная кислота HA

(соль белка-кислоты) (белок-кислота)

б) слабое "белок-основание" + соль этого слабого основания:

$COO^- - COO^-$

$R - CH + OH^- R - CH + H_2O$

$N + H_3 NH_2$

кислота BH^+ сопряженное основание B

(соль белка-основания) (белок-основание)

Таким образом, и этот тип буферных систем может быть отнесен соответственно к буферным системам 1-го и 2-го типов.

3.28 Значение гидролиза солей в природе, быту, сельскохозяйственном производстве

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Живые организмы осуществляют гидролиз различных органических веществ в ходе реакций катаболизма при участии ферментов. Например, в ходе гидролиза при участии пищеварительных ферментов белки расщепляются на аминокислоты, жиры — на глицерин и жирные кислоты, полисахариды (например, крахмал и целлюлоза) — на моносахара-

риды (например, на глюкозу) , нуклеиновые кислоты — на свободные нуклеотиды.

При гидролизе жиров в присутствии щёлочей получают мыло; гидролиз жиров в присутствии катализаторов применяется для получения глицерина и жирных кислот. Гидролизом древесины получают этанол, а продукты гидролиза торфа находят применение в производстве кормовых дрожжей, воска, удобрений и др.

3.29 Окислительно-восстановительные процессы в производственной практике и с/х.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Окислительно-восстановительные процессы — одни из важнейших процессов природы. Эти реакции относятся к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике. К ним относятся:

основные процессы жизнедеятельности — дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниения и брожения, фотосинтез в зеленых частях растений. Например, в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды под действием света образуются органические вещества и выделяется кислород: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$.

основные процессы в природе: круговорот элементов в природе, процессы коррозии, сгорания веществ, извержение вулкана с образованием серы, связывание атмосферного азота касанием ходе грозových разрядов, потемнение серебряных вещей;

Окислительно-восстановительные процессы в природе

основные процессы черной и цветной металлургии: добыча металлов, кислот, щелочей, аммиака, и многие другие ценных продуктов, электрохимическое производство.

Преобразование химической энергии в электрическую или тепловую энергию продуктов сгорания.

Процессы, происходящие в гальванических элементах и аккумуляторах.

На окислительно-восстановительных реакциях основаны методы объемного анализа в аналитической химии.

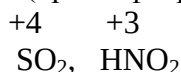
Природоохранные мероприятия, борьба с вредителями сельского хозяйства, обеззараживания овощехранилищ и прочее; очистки различных веществ, природных и сточных вод, выхлопных газов и тому подобное.

3.30 Окислительно-восстановительная двойственность

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Окислительно-восстановительная двойственность — это способность атома, находящегося в промежуточной степени окисления, быть как восстановителем, так и окислителем, в зависимости от того, с каким веществом он реагирует.

Например, окислительно-восстановительную двойственность проявляют все неметаллы (кроме фтора и кислорода), нитриты, сульфиты, некоторые сложные вещества:



3.31 Равновесие поверхность электрода – пристенный раствор

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности: в электрохимии широко используется понятие электродный потенциал. Электродный потенциал возникает на поверхности раздела - электрод - раствор при погружении металла (Me) в воду или раствор, содержащий ионы данного металла (Me^{z+}). На границе металл - раствор устанавливается равновесие $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{z+} + \text{e}^-$, которое обуславливает образование двойного электрического слоя.

Наличие двойного электрического слоя приводит к возникновению разности потенциалов между металлом и раствором, которую

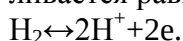
принято называть электродным потенциалом металла и обозначать $\varphi_{Me^{z+}/Me}$. Измеряется потенциал в вольтах (В). Электрод принято изображать в виде схемы:

$Me|Me^{z+}$, где вертикальная черта обозначает поверхность раздела металл -раствор.

Если металл опущен в раствор собственной соли с концентрацией катионов металла, равной 1 моль/л при температуре

298 К (25 °С), то возникающий потенциал называют стандартным и обозначают

$\varphi_{Me^{z+}/Me}$. Непосредственно определить потенциал отдельного электрода нельзя, его измеряют путем сравнения спотенциалом эталонного электрода. Чаще всего для этой цели используют стандартный водородный электрод, который схематически изображается так: $Pt, H_2 | 2H^+$. Платина не участвует в окислительно-восстановительной реакции и выполняет роль проводника электронов. На границе раздела фаз в водородном электроде устанавливается равновесие:



Величину потенциала такого электрода принимают за ноль (при всех температурах) и называют стандартным потенциалом водородного электрода $\varphi_{H^+/H_2}^0 = 0$. Располагая металлы в порядке возрастания значений их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов: Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Числовые значения стандартных потенциалов металлов приведены в таблицах, имеющих в учебник?" по общей химии. Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов: чем меньше алгебраическое значение $\varphi_{Me^{z+}/Me}^0$, тем сильнее выражены восстановительные свойства металлов, т.е. легче окисляются (отдают электроны) и труднее восстанавливаются из своих ионов.

Величина электродного потенциала металла $\varphi_{Me^{z+}/Me}$ зависит от величины $\varphi_{Me^{z+}/Me}^0$ концентрации его ионов в растворе, $C_{Me^{z+}}$, температуры Т и выражается уравнением Нернста: $\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi_{Me^{z+}/Me}^0 + (2,3 RT)/ZF \cdot \lg C_{Me^{z+}}$

где R - газовая постоянная равная 8,3 Дж/(моль*К); F - число Фарадея.

Уравнение Нернста при Т = 298 К принимает вид: $\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{0,059}{Z} \cdot \lg C_{Me^{z+}}$

3.32 Двойной электрический слой и электродный потенциал

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

Двойной электрический слой, тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрич. зарядов противоположного знака, образующийся на границе двух фаз. Поскольку пространств. разделение зарядов всегда сопровождается возникновением электрич. разности потенциалов, двойной электрический слой можно рассматривать как своеобразный микроконденсатор, расстояние между обкладками к-рого определяется молекулярными размерами. Образование двойного электрического слоя оказывает существенное влияние на скорость электродных процессов, адсорбцию ионов и нейтральных молекул, устойчивость дисперсных систем, смачиваемость, коэф. трения и др. св-ва межфазных границ. В биол. системах процессы образования и разрушения двойного электрического слоя на клеточных мембранах сопровождают распространение электрич. импульсов вдоль нервных и мышечных волокон. Наиб. детально строение двойного электрического слоя изучено на границе между металлич. электродом и р-ром электролита. При погружении металлич. электрода М в р-р электролита, содержащий ионы этого металла M^+ (потенциалоопределяющие ионы), устанавливается электрохим. равновесие, сопровождаемое выравниванием электрохим. потенциалов этих ионов в кристаллич. решетке металла и в р-ре. Если первоначально электрохим. потенциал ионов M^+ в металле $\bar{\mu}_{M^+}^M$ был больше электрохим. потенциала этих ионов в р-ре $\bar{\mu}_{M^+}^P$, то в процессе выравнивания этих величин некое кол-во ионов M^+ переходит из металла в р-р и пов-сть металла заряжается отрицательно. Притянутые к ней кулоновскими сила-

ми катионы из р-ра (не обязательно M^+) образуют положит. обкладку двойного электрического слоя. Возникающая при этом электр. разность потенциалов препятствует дальнейшему переходу ионов M^+ из металла в р-р, что и приводит к установлению электрохим. равновесия. Если первоначально $\bar{\mu}_{M^+}^M < \bar{\mu}_{M^+}^P$, то при установлении электрохим. равновесия часть ионов M^+ из р-ра переходит на металл, заряжая его пов-сть положительно. Отрицат. обкладку двойного электрического слоя в этом случае составляют притянутые к пов-сти металла анионы р-ра. Путем подбора концентрации потенциалопределяющих ионов в р-ре можно добиться такой ситуации, что условие $\bar{\mu}_{M^+}^M = \bar{\mu}_{M^+}^P$ не требует перехода ионов M^+ из металла в р-р или наоборот. В этом случае заряд пов-сти металла равен нулю, а его потенциал, измеренный относительно к.-л. электрода сравнения, наз. потенциалом нулевого заряда.

3.33 Выход по току

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности. Выходом по току в гальванотехнике называют выраженное в процентах отношение количества фактически пропущенного через электролит заряда Q_f к теоретически необходимому Q_t для осуществления фактически наблюдаемого массопереноса m_f .

$$B_Q = \frac{Q_f}{Q_t} \cdot 100\%.$$

Иногда выход по току рассчитывается как отношение массы при фактическом массопереносе m_f к теоретическому массопереносу m_t , рассчитанному по 1-му закону Фарадея:

$$B_m = \frac{m_f}{m_t} \cdot 100\%$$

3.34 Электролиз с растворимым и нерастворимым анодом

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности. Электролиз – процессы, происходящие на электродах под действием эл. тока, подаваемого от внешнего источника. На аноде в первую очередь реагируют наиболее сильные восстановители – вещ-ва, имеющие наиболее отрицательный потенциал. Если потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал ионов или др. вещ-в, присутствующих в растворе, в газовой фазе около электрода или на электроде, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом. Если потенциал металлического анода близок к потенциалу др. электродных процессов, то на аноде протекают и др. процессы. В этом случае также говорят об электролизе с растворимым анодом, но учитывают также и др. анодные процессы. Если потенциал металла или др. проводника первого рода, используемого в кач-ве анода, имеет более + значение, то протекает электролиз с нерастворимым анодом. В кач-ве нерастворимых анодов применяют золото и платиновые металлы, диоксид свинца, оксид рутения и др. вещ-ва, имеющие + значения равновесных электродных потенциалов, а также графит. Некоторые металлы практически не растворяются из-за высокой анодной поляризации. Явление торможения анодного растворения металла из-за образования защитных слоев наз-ся пассивностью металла.

3.35 Легирование, изоляционные покрытия, металлические покрытия, протекторная защита и электрозащита, ингибирование

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода (последний равен нулю в кислых средах при $pH=1$ и составляет около $-0,41$ В в нейтральной среде при $pH=7$) и отрицательнее потенциала кислородного электрода (область II), то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода.

Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода (область I), то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. К таким металлам относятся щелочные, щелочноземельные, алюминий, цинк, и др.

Скорость электрохимической коррозии. Действие гальванических элементов в значительной мере зависит от поляризации и деполяризации. При этом может происходить как поляризация анода, которая выражается в том, что его потенциал становится более положительным, так и поляризация катода, вызываемая смещением его потенциала в отрицательную сторону.

Поляризация снижает скорость коррозии во много раз. Без поляризации многие металлы, в том числе и железо, корродировали бы с такой высокой скоростью, что потеряли бы свое техническое значение.

Скорость электрохимической коррозии можно определить по формуле:

$$I = \frac{E}{R + \Pi_a + \Pi_k},$$

где I — сила тока, величина которого указывает на скорость коррозии; R — омическое сопротивление раствора электролита; Π_a — поляризация анода, Π_k — поляризация катода; E — электродвижущая сила.

В зависимости от того, какая из величин (R , Π_a , Π_k) оказывает ограничительное действие на скорость процесса, различают коррозию с различным контролем:

1. $R \gg (\Pi_a + \Pi_k)$ — омический контроль;
2. $\Pi_k \gg (R + \Pi_a)$ — катодный контроль;
3. $\Pi_a \gg (R + \Pi_k)$ — анодный контроль.

Контролирующая стадия является лимитирующей для всего процесса, т.е. ограничивает скорость коррозии в целом, так как протекает медленнее других. Возможен и смешанный контроль, когда слагаемые в знаменателе приблизительно равны по величине.

При изучении вопроса необходимо обратить внимание на следующие особенности.

4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОДГОТОВКЕ К ЗАНЯТИЯМ

4.1 Лабораторная работа 1 (ЛР-1). Основные классы неорганических соединений. Понятие об идентификации катионов и анионов.

Приступая к решению задач по химии, необходимо, прежде всего, обратить внимание на связь и взаимные превращения между различными классами соединений. Поэтому так важна классификация химических соединений, под которой понимают объединение разнообразных соединений в определенные классы, обладающие сходными свойствами (оксиды, соли и т.д.). Классификация естественным образом связана с проблемой номенклатуры, т.е. системой названий веществ. Химические свойства веществ проявляются в разнообразных химических реакциях, которые также классифицируются по различным признакам. Нужно уметь распознавать основные типы химических реакций: соединения, разложения, замещения, обратимые, необратимые, окислительно-восстановительные и т.д. Как номенклатура, так и классификация соединений (а также химических реакций) складывались на протяжении столетий, поэтому они не всегда являются логическими и требуют вдумчивого осмысливания.

Важнейшим правилом любой номенклатуры является требование однозначного смысла названия вещества. Например, оксид цинка — однозначное название, поскольку цинк образует только один оксид ZnO . Однако, например, оксид азота — неоднозначное название, поскольку азот образует несколько оксидов: N_2O , NO , NO_2 и др. Поэтому по системе химической номенклатуры, разработанной Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), N_2O называют оксидом азота (I), NO — оксидом азота (II), NO_2 — оксидом азота (IV).

Соли принято делить на три группы: средние, кислые и основные. В средних солях все атомы водорода соответствующей кислоты замещены на металла, в кислых солях они замещены только частично, в основных солях группы OH соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки.

Существуют также некоторые другие типы солей, например: двойные соли, в которых содержатся два разных катиона и один анион: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломит), $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы); смешанные соли, в которых содержится один катион и два разных аниона: CaOCl_2 (или $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$); комплексные соли, в состав которых входит комплексный ион, состоящий из центрального атома, связанного с несколькими лигандами: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль), $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; гидратные соли, в которых содержатся молекулы кристаллизационной воды: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль).

4.2 Семинар 1 (С-1) Стехиометрические законы

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты.

Одно из первых определений химии как науки дал великий русский ученый М.В.Ломоносов: «Химическая наука рассматривает свойства и изменения тел... состав тел... объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит».

Свое оригинальное и очень точное определение химии дал другой великий русский химик Д.И.Менделеев в знаменитой книге «Основы химии». По Менделееву, *химия – это учение об элементах и их соединениях*.

Химия относится к естественным наукам, которые изучают окружающий нас мир. Она тесно связана с другими естественными науками: физикой, биологией, геологией. Многие разделы науки возникли на стыке этих наук: физическая химия, геохимия, биохимия и др.

В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важные из которых, кроме отмеченных выше, неорганическая химия, органическая химия, химия полимеров, аналитическая химия, электрохимия, коллоидная химия и другие.

Во все времена химия служит человеку в его практической деятельности. Еще в древности возникли ремесла, в основе которых лежали химические процессы: получение металлов, стекла, керамики, красителей.

Большую роль играет химия в современной промышленности. Химическая и нефтехимическая промышленность являются важнейшими отраслями, без которых невозможно функционирование экономики.

Развитие многих отраслей промышленности связано с химией: металлургия, машиностроение, транспорт, электроника, легкая, пищевая промышленность – вот неполный список отраслей экономики, широко использующих химические продукты и процессы.

Исключительно большое значение химия имеет в сельском хозяйстве, которое использует минеральные удобрения, средства защиты растений от вредителей, регуляторы роста растений, химические добавки и консерванты к кормам для животных и другие продукты. Использование химических методов в сельском хозяйстве привело к возникновению смежных наук, например, агрохимии и биотехнологии, достижения которых в настоящее время широко применяются в производстве сельскохозяйственной продукции.

Основой химии являются стехиометрические законы, газовые законы, с помощью которых можно проводить расчеты.

Для решения задач, связанных с расчетами по законам атомно-молекулярного учения и газовым законам, важно уяснить, что в химии применяется мера количества вещества, называемая «моль». Моль входит в международную систему единиц СИ.

Моль – это количество вещества, содержащее число Авогадро N

($6,02 \cdot 10^{23}$) структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов). Один моль атомов содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов, один моль эквивалентов – $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов и т.д. Таким образом, число частиц в одном моле одно и тоже, оно не зависит от вида частиц.

Масса моля различных частиц (молекул различных веществ, ионов, эквивалентов) различна, т.к. она определяется умножением массы одной частицы на число Авогадро (N) частиц, содержащихся в одном моле.

Согласно закону Авогадро, *в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул.*

Иными словами, одно и тоже число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Вместе с тем 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Следовательно, при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. Этот объем называется мольным объемом газа и при нормальных условиях (0°C , давлении 101,325 кПа) равен 22,4 л.

При рассмотрении данной темы необходимо обратить внимание на способы определения молекулярных масс веществ в газообразном состоянии. Для этого следует уяснить, что при определении молекулярной массы вещества обычно находят численно равную ей мольную массу вещества в г/моль. Наиболее распространенными способами определения молекулярных масс газообразных веществ являются:

- определение по плотности газа;
- по мольному объему;
- по уравнению Клайперона – Менделеева.

При решении некоторых задач, содержащих сведения об объемах газообразных участников реакции, целесообразно пользоваться значением эквивалентного объема.

Эквивалентным объемом называется объем, занимаемый при данных условиях одним эквивалентом вещества.

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое соединяется с одним молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Значение эквивалентного объема вещества, находящегося в газообразном состоянии, можно найти, зная, что в мольном объеме любого газа, состоящего из одноатомных молекул, содержится 1 моль атомов, состоящего из двухатомных молекул – 2 моль атомов и т.д.

4.3 Семинар 2 (С-2) Основные классы неорганических соединений. Понятие об идентификации катионов и анионов

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты.

Важнейшим правилом любой номенклатуры является требование однозначного смысла названия вещества. Например, оксид цинка – однозначное название, поскольку цинк образует только один оксид ZnO . Однако, например, оксид азота – неоднозначное название, поскольку азот образует несколько оксидов: N_2O , NO , NO_2 и др. Поэтому по системе химической номенклатуры, разработанной Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), N_2O называют оксидом азота (I), NO – оксидом азота (II), NO_2 – оксидом азота (IV).

Соли принято делить на три группы: средние, кислые и основные. В средних солях все атомы водорода соответствующей кислоты замещены на металла, в кислых солях они замещены только частично, в основных солях группы OH соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки.

Существуют также некоторые другие типы солей, например: двойные соли, в которых содержатся два разных катиона и один анион: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломит), $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы); смешанные соли, в которых содержится

один катион и два разных аниона: CaOCl_2 (или $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$); комплексные соли, в состав которых входит комплексный ион, состоящий из центрального атома, связанного с несколькими лигандами: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль), $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; гидратные соли, в которых содержатся молекулы кристаллизационной воды: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль).

4.4 Семинар 3 (С-3) Органические соединения. Полимеры, применение

При подготовке к занятию необходимо акцентировать внимание на следующем: термин «полимерия» был введен в науку И.Берцелиусом в 1833 году для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества (полимеры), имеющие одинаковый состав, обладают различной молекулярной массой, например этилен и бутилен, кислород и озон. Такое содержание термина не соответствовало современным представлениям о полимерах. «Истинные» синтетические полимеры к тому времени еще не были известны.

Химия полимеров возникла только в связи с созданием А.М.Бутлеровым теории химического строения. А.М.Бутлеров изучал связь между строением и относительной устойчивостью молекул, проявляющейся в реакциях полимеризации. Дальнейшее свое развитие наука о полимерах получила главным образом благодаря интенсивным поискам способов синтеза каучука, в которых участвовали крупнейшие ученые разных стран (Г.Бушарда, У.Тилден, К.Гарриес, И.Л.Кондаков, С.В.Лебедев и другие).

Химия высокомолекулярных соединений (ВМС) является одной из молодых и быстроразвивающихся отраслей науки и промышленности. Она изучает закономерности синтеза, строения и свойства ВМС. Такие соединения в зависимости от их природы и происхождения являются органическими или неорганическими.

Огромная потребность в разнообразных полимерных материалах, которые уже давно рассматриваются не как заменители натуральных продуктов, привела к бурному развитию химии и физики полимеров. Этот процесс особенно интенсивно идет с 50 – 60 гг. XX в. Уникальные свойства ВМС реализованы в таких необходимых человеку материалах, как синтетические и искусственные волокна, каучук и резина, пленки, искусственная кожа, конструкционные материалы и др.

Прогресс в большинстве областей современной техники, электронике, строительстве, сельском хозяйстве, медицине, пищевой и легкой промышленности в значительной степени определяется широким применением полимеров. К настоящему времени мировое производство материалов из ВМС синтетического и природного происхождения по объему превосходит производство черных металлов. В связи со сказанным, изучение основ химии соединений этого класса при подготовке квалифицированных специалистов, является важной задачей данного курса химии.

Полимеры – химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

По происхождению полимеры делятся на природные (биополимеры), например, белки, нуклеиновые кислоты, природные смолы, и синтетические, например, полиэтилен, полипропилен, феноло-формальдегидные смолы. Атомы или атомные группы могут располагаться в макромолекуле в виде: открытой цепи или вытянутой в линию последовательности циклов (линейные полимеры, например каучук натуральный); цепи с разветвлением (разветвленные полимеры, например амилопектин), трехмерной сетки (сшитые полимеры, например отвержденные эпоксидные смолы). Полимеры, молекулы которых состоят из одинаковых мономерных звеньев, называются гомополимерами (например, поливинилхлорид, полиапроамид, целлюлоза).

Полимеры, макромолекулы которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются сополимерами.

В зависимости от состава основной (главной) цепи полимеры, делят на: гетероцепные, в основной цепи которых содержатся атомы различных элементов, чаще всего углерода, азота, кремния, фосфора, и гомоцепные, основные цепи, которых построены из одинаковых атомов. Из гомоцепных полимеров наиболее распространены карбоцепные полимеры, главные цепи которых состоят из атомов углерода, например полиэтилен, полиметилметакрилат. Примеры гетероцепных полимеров - полиэфиры (полиэтилентерефталат, поликарбонаты), полиамиды, мочевиноформальдегидные смолы, белки, некоторые кремнийорганические полимеры). Отдельную группу полимеров образуют неорганические полимеры, например пластическая сера, полифосфонитрилхлорид.

Получение полимеров. Природные полимеры образуются в процессе биосинтеза в клетках живых организмов. С помощью экстракции, фракционного осаждения и других методов они могут быть выделены из растительного и животного сырья. Синтетические полимеры получают полимеризацией и поликонденсацией. Карбоцепные полимеры обычно синтезируют полимеризацией мономеров с одной или несколькими кратными углеродными связями или мономеров, содержащих неустойчивые карбоциклические группировки (например, из циклопропана и его производных). Гетероцепные полимеры получают поликонденсацией, а также полимеризацией мономеров, содержащих кратные связи углеродоземента (например, $C=O$, $C=N$, $N=C=O$) или непрочные гетероциклические группировки.

Из свойств и важнейших характеристик полимеров необходимо отметить: способность образовывать высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокна и пленки, способность к большим, длительноразвивающимся обратимым деформациям; способность в высокоэластичном состоянии набухать перед растворением; высокая вязкость растворов. Этот комплекс свойств обусловлен высокой молекулярной массой, цепным строением, а также гибкостью макромолекул.

Растворы ВМС и некоторые коллоидные системы способны при определенных условиях терять текучесть и превращаться в гель или студень.

Гели играют важную роль в практической деятельности человека и в биологических процессах. Значение гелей велико в процессах почвообразования и жизни почвы, так как в почве коллоиды находятся преимущественно в состоянии геля. К гелям относятся различные пористые и ионообменные адсорбенты, такие минералы, как опал и агат, ультрафильтры, искусственные мембраны, волокна мышечных тканей, кожа, хрящи, клеточные оболочки и различные мембраны в организмах.

Полимеры могут вступать в следующие основные типы реакций: образование химических связей между макромолекулами (так называемое сшивание), например, при вулканизации каучуков, дублении кожи; распад макромолекул на отдельные, более короткие фрагменты, реакции боковых функциональных групп полимеров с низкомолекулярными веществами, не затрагивающие основную цепь (так называемые полимераналогичные превращения); внутримолекулярные реакции, протекающие между функциональными группами одной макромолекулы, например, внутримолекулярная циклизация.

Свойства полимеров существенно зависят от важнейших характеристик: химического состава, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, стереорегулярности и других.

4.5 Семинар 4 (С-4) Строение атома и периодический закон

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

При решении вопросов, связанных с электронной структурой атомов, следует исходить из того, что любое устойчивое состояние электрона в атоме характеризуется определенными значениями квантовых чисел n , l , m и s . Состояние электрона в атоме, отвечаю-

щее определенным значениям квантовых чисел n , l и m , называется атомной электронной орбиталью.

Каждая атомная орбиталь (АО) характеризуется определенным распределением в пространстве волновой функции ψ , квадрат которой определяет вероятность обнаружения электрона в соответствующей области пространства. Атомные орбитали, которым отвечают значения l , равные 0, 1, 2 и 3, называются соответственно s-, p-, d- и f – орбиталями. Структуру атомов элементов можно отобразить написанием электронной формулы.

Изучая эту тему необходимо научиться записывать электронные формулы элементов и по положению в периодической системе суметь предсказать свойства элемента и основных его соединений. Электронная формула является графическим или аналитическим изображением размещения электронов атома по уровням и подуровням.

Для написания электронных формул удобно пользоваться следующими правилами и порядком действий:

- 1) определяем общее количество электронов элемента (оно равно его порядковому номеру в периодической системе);
- 2) определяем число электронных уровней, (оно соответствует номеру периода, в котором расположен элемент);
- 3) определяем количество электронов внешнего слоя;
- 4) размещаем электроны по отдельным уровням (максимальное количество электронов на 1, 2, 3, 4 уровнях равно соответственно 2, 8, 18, 32);
- 5) обозначаем номер уровня большой цифрой (1, 2 и т.д.), подуровни буквами (s, p, d, f), а число электронов в данном уровне надстрочным индексом (в виде показателя степени). Записываем электронную формулу, учитывая, что максимальное количество электронов подуровня одинаково на всех уровнях: так, s- подуровень может содержать не более 2-х электронов, p- не более 6, d- не более 10 электронов, f - не более 14.

При графическом изображении орбиталь принято изображать в виде клеточки, электрон – стрелкой, направление которой связано со знаком спинового квантового числа.

При составлении электронной формулы атома элемента необходимо руководствоваться принципом Паули, правилами Клечковского, правилом Хунда.

Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором квантовых чисел. Из этого следует, что каждая атомная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, причем их спинные квантовые числа должны быть различными.

Устойчивому состоянию многоэлектронного атома отвечает такое распределение электронов по АО, при котором энергия атома минимальна. Поэтому АО заполняются в порядке последовательного возрастания их энергий (при этом не должен нарушаться принцип Паули!). Порядок заполнения электронами АО определяется правилами Клечковского, которые учитывают зависимость энергии орбитали от значений как главного (n), так и орбитального (l) квантовых чисел. Согласно этим правилам, АО заполняются электронами в порядке последовательного увеличения суммы $n + l$ (1-е правило Клечковского), а при одинаковых значениях этой суммы – в порядке последовательного возрастания главного квантового числа (2-е правило Клечковского).

Размещение электронов по АО в пределах одного энергетического подуровня определяется правилом Хунда, согласно которому минимальной энергии атома соответствует такое распределение электронов по АО данного подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально; при любом другом размещении электронов атом будет находиться в возбужденном состоянии, т.е. будет характеризоваться более высокой энергией.

Некоторые элементы неустойчивы: их ядра распадаются самопроизвольно. Такие частицы называют радиоактивными. В процессе распада таких ядер испускаются α - или β -частицы, иногда сопровождающиеся γ -излучением. Такой радиоактивный распад происходит естественно и не вызывается какими-либо внешними причинами. В последствии

выяснилось, что радиоактивные превращения бывают не только естественные, но могут быть вызваны искусственно, например путем «бомбардировки» атомов протонами, нейтронами или α -частицами.

Необходимо помнить, что в ядерных реакциях соблюдается закон сохранения массы и заряда: сумма масс и сумма зарядов левой части уравнения должны быть равны соответственно сумме масс и зарядов правой части уравнения.

4.6 Семинар 5 (С-5) Химическая связь. Строение вещества

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Физические и химические свойства веществ всегда связаны с характером взаимодействия атомов в молекулах этих веществ, а также с межмолекулярным взаимодействием. Проблема химической связи, таким образом, является центральной проблемой химии. Химическая связь обусловлена взаимодействием атомов, возникающим при перекрывании электронных облаков, которое сопровождается уменьшением энергии вновь образующейся системы – молекулы.

Наиболее простое объяснение образования химической связи связано с рассмотрением электростатического взаимодействия частиц. Полезно проследить особенности такого взаимодействия в выделенных трех типах связей – ионной, ковалентной, металлической.

Необходимо разграничить некоторые понятия, связанные с различными типами связей.

Валентность – способность атома к образованию химических связей. Количественно валентность характеризуется числом химических связей, которое образует данный атом.

Остановимся на понятиях, которые можно считать частью общего понятия «валентность».

Ковалентность – количество химических связей, возникающих за счет обобщенных электронных пар.

Электровалентность – характеризует образование ионных связей. Электровалентность элемента численно равна заряду его иона для вещества с ионным типом связи.

Степень окисления – условный электрический заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи, кроме связей между атомами одного и того же элемента, являются ионами.

Координационное число – число атомов, ионов или молекул находящихся в непосредственной близости от данного атома в комплексных соединениях или кристаллах.

Обратите также внимание на такие характеристики связи как длина связи, энергия связи, распределение и пространственная направленность электронного облака, образующего связь, углы между связями.

Для квантово-механического описания ковалентной связи и строения молекул могут быть применены два подхода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

В основе метода валентных связей (МВС) лежат следующие положения:

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами, обладающими противоположно направленными спинами и принадлежащих двум атомам, между которыми осуществляется связь.

Такая общая электронная пара может образоваться как в результате спаривания двух неспаренных электронов, принадлежащих разным атомам (обычный механизм образования связи), так и за счет пары электронов одного атома – донора – и вакантной орбитали второго атома - акцептора (донорно-акцепторный механизм образования связи).

2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака. Поэтому ковалентная связь образуется в таком направлении, при котором это перекрывание максимально.

Метод молекулярных орбиталей (ММО) исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле может быть описано как совокупность молекулярных электронных орбиталей (молекулярных электронных облаков), причем каждой молекулярной орбитали (МО) соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел. Как и любой другой многоэлектронной системе, в молекуле сохраняет свою справедливость принцип Паули, так что на каждой МО могут находиться не более двух электронов, которые должны обладать противоположно направленными спинами. Действует также правило Хунда, согласно которому минимальной энергии соответствует такое распределение электронов по энергетически равноценным орбиталям, при котором абсолютное значение суммарного спина молекулы максимальна. Если на МО имеются неспаренные электроны, молекула парамагнитна; если все электроны спарены - диамагнитна.

В частном случае молекулярное электронное облако может быть сосредоточено вблизи одного из атомных ядер, входящих в состав молекулы: такой атомный электрон практически принадлежит одному атому и не принимает участия в образовании связи. Подобные МО называют несвязывающими, по энергии они соответствуют АО изолированных атомов.

Если преобладающая часть электронного облака принадлежит двум или нескольким ядрам, это отвечает образованию двух- или многоцентровых связей соответственно. В подобных случаях молекулярная волновая функция может быть представлена в виде линейной комбинации атомных волновых функций взаимодействующих электронов (метод линейной комбинации атомных орбиталей – МО ЛКАО).

Если комбинируются две АО (например, 1s- АО двух атомов водорода), то образуются две МО, отличные по энергии от исходных АО; одна из них соответствует более низкой энергии электронов (связывающая МО), а вторая – более высокой энергии электронов (разрыхляющая МО) по сравнению с их энергией на АО.

В общем случае из n исходных АО образуется n МО. Химическая связь между атомами реализуется в том случае, когда число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО. Под кратностью (порядком) связи в методе МО понимают полуразность числа связывающих и числа разрыхляющих электронов. Ординарная связь соответствует двум связывающим электронам, некомпенсированным разрыхляющими электронами.

Чем выше кратность связи, тем меньше длина связи и больше энергия разрыва связи.

4.7. Лабораторная работа 2 (ЛР-2) Химическая кинетика. Катализ

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Кинетика – учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакций является неравенство $\Delta G_{p,t} < 0$. Но это неравенство не является еще полной гарантией фактического течения процесса, т.к. скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых – концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализаторов. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

В химической кинетике принято использовать молярные концентрации реагирующих веществ, то есть выражать их количеством молей в 1 литре системы.

Обратите особое внимание на закон действующих масс, который указывает на зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. На основе закона действия масс рассматривается и состояние равновесия в обратимых реакциях. В этом состоянии скорость прямой реакции равна скорости обратного процесса.

Именно поэтому количества конечных продуктов, образующихся в ходе прямой реакции, равны их количествам, превращающимся в исходные вещества, и концентрации всех реагирующих веществ остаются неизменными.

Описываемая законом действующих масс зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ справедлива лишь для реакций, проходящих в гомогенной (однородной) – газовой или жидкой – фазе, и не распространяется на гетерогенную (неоднородную) систему, для которой существенно влияние поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Скорость гетерогенной реакции прямо пропорциональна площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

Большое влияние на скорость химических реакций оказывает температура.

Вант-Гофф сформулировал приближенное правило, согласно которому с повышением температуры на каждые 10°C скорость гомогенной реакции увеличивается примерно в 2 – 4 раза.

С повышением температуры число столкновений в единицу времени увеличивается, но не так сильно, как скорость реакции (~на 1 – 2 %). Оказывается, что во взаимодействие вступают только те молекулы, энергия которых превышает некоторую определенную для данной реакции величину – так называемую энергию активации $E_{\text{акт}}$.

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной абсолютной температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$\lg K = A / T + B,$$

где A и B – характерные для данной реакции константы,

причем $A = -E_{\text{акт}} / R$.

В ряде случаев скорость химической реакции может быть значительно изменена в результате введения катализатора.

Катализатор – это вещество, сильно изменяющее скорость химической реакции, но в результате реакции остающееся химически неизменным.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В первом случае катализатор и реагирующие вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии (образуют одну фазу), во втором – в разных агрегатных состояниях (фазах).

Особое внимание необходимо обратить на биологические катализаторы – ферменты. Для осуществления многочисленных процессов растения и большая часть микроорганизмов, получающих из окружающей среды ограниченный набор исходных соединений, должны располагать этими системами.

Процесс почвообразования осуществляется также с участием ферментов почвы (инвертаза, фосфатаза, уреазы, дегидрогеназы и т.д.).

В настоящее время число различных известных реакций, катализируемых ферментами, составляет около двух тысяч и их число непрерывно возрастает. Для того чтобы ориентироваться в этом множестве биохимических превращений, нужна некоторая систематика. Она создана Международным союзом по биохимии и рекомендована к повсеместному использованию. Согласно этой классификации все ферменты делятся на шесть классов.

Каждый класс – на подклассы, а каждый подкласс – на подподклассы. Все они имеют свои номера.

Большинство химических реакций не протекает до конца. Реакции, которые могут одновременно протекать в двух взаимно противоположных направлениях, называются обратимыми.

Состояние системы, когда в ней протекают два противоположно направленных химических процесса с одинаковой скоростью, называется состоянием химического равновесия.

Важнейшей характеристикой состояния равновесия является константа равновесия. Константа равновесия определяет соотношение концентраций исходных и конечных продуктов в равновесной смеси. Кроме того, она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях, равных 1 (т. е. не соответствующих равновесию).

Состояние химического равновесия зависит от целого ряда факторов, основные из которых – температура, давление и концентрация компонентов. Изменение хотя бы одного из этих факторов приводит к смещению равновесия.

Влияние различных факторов на состояние химического равновесия качественно описывается принципом смещения равновесия Ле Шателье, который был сформулирован в 1884 г. Согласно этому принципу при всяком внешнем воздействии на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, в ней протекают процессы, приводящие к уменьшению этого воздействия.

Принцип смещения равновесия применим только к системам, находящимся в состоянии истинного химического равновесия. Поэтому в конденсированных системах, процессы в которых часто заторможены, применение этого принципа ограничено.

4.8 Лабораторная работа 3 (ЛР-3) Химическое равновесие. Факторы, влияющие на смещение равновесия

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

-Равновесие в системе $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$, установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,025$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,005$ моль/л, $[\text{HI}] = 0,09$ моль/л. Определите константу равновесия реакции и исходные концентрации йода и водорода.

-Для реакции, предложенной вами в индивидуальной работе, определите, куда сместится химическое равновесие если:

- 1) повысить температуру;
- 2) увеличить давление;
- 3) увеличить объем;
- 4) уменьшить концентрацию исходных веществ;
- 5) ввести в систему катализатор.

-Объясните механизм смещения равновесия при разных условиях.

4.9 Семинар 6 (С-6) Энергетика и направление химических процессов

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

К важнейшим величинам, характеризующим химические системы, относятся внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Все эти величины представляют собой функции состояния, т.е. зависят только от состояния системы, но не от способа, которым это состояние достигнуто.

В процессе прохождения химической реакции происходит разрыв связей в исходных соединениях и образование новых связей в конечных продуктах реакции. При этом наблюдается выделение или поглощение энергии (световой, тепловой и т.д.) в зависимости от соотношения энергий разрыва и образования соответствующих связей.

Реакции, сопровождающиеся поглощением энергии, называются эндотермическими, а реакции, при которых наблюдается выделение энергии, называются экзотермическими.

Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в процессе реакции, – это тепловой эффект данной реакции.

Условились считать положительным тепловой эффект эндотермических процессов.

Поскольку тепловой эффект реакции зависит как от агрегатного состояния веществ, так и от условий проведения реакции – температуры и давления, его относят к условно выбранным так называемым стандартным условиям и к одному молу вещества (обычно целевого продукта реакции). Стандартными считаются следующие условия: температура 298 К (25°C) и давление 101325 Па. Тепловой эффект, отнесенный к стандартным условиям, называют стандартным тепловым эффектом (стандартной энтальпией реакции) и обозначают ΔH . Тепловой эффект реакции выражается в джоулях.

IUPAC разрешено пользоваться в химии и внесистемными единицами энергии. Так, в химических исследованиях пользуются электронвольтом: $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

В термодинамике основополагающими являются: законы термодинамики, закон Гесса, следствия из закона Гесса, применение которых упрощает многие термохимические расчеты.

4.10 Лабораторная работа 4 (ЛР-4) Теория электролитической диссоциации. Электролиты и неэлектролиты. Ионные уравнения

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

При смешивании веществ в зависимости от их природы и условий, в которых осуществляется операция смешивания, возможны три предельных случая.

1. Вещества не изменяются. Образуется механическая смесь. Ее состав переменный, вещества могут находиться в ней в любых отношениях. Свойства механической смеси представляют собой сумму свойств образующих ее веществ.

2. Произойдет химическая реакция. В этом случае при смешивании вещества будут взаимодействовать в определенных отношениях, в результате образуется новое вещество, свойство которого отличается от свойств исходных веществ.

3. Образуется раствор.

Раствор – это химическая система, образованная несколькими веществами, между которыми нет поверхностей раздела.

Вещества, образующие раствор, называются компонентами раствора. Один из компонентов раствора – растворитель.

Следует уяснить, что процесс растворения – это не физический процесс смешения, раствор – не смесь, так как его свойства не равны сумме свойств компонентов. Но вместе с тем процесс растворения нельзя отнести к собственно химическим реакциям, так как раствор не представляет собой химического соединения, подчиняющегося закону постоянства состава; состав раствора может изменяться в широких пределах.

Растворение – физико-химический процесс, сочетающий физические и химические явления.

При изучении процесса растворения необходимо обратить внимание на природу межмолекулярных сил в растворах: силы Ван-дер-Ваальса (ориентационные, индукционные, дисперсионные); ион-дипольное взаимодействие, водородную связь.

Так как растворы – вещества переменного состава, то от количественного состава зависят его свойства, поэтому при описании свойств раствора необходимо указывать его состав.

Состав раствора характеризуют относительным содержанием в нем растворенного вещества. Принято выражать состав растворов через доли или концентрации.

В зависимости от фазового состояния растворителя и растворенного вещества, растворы бывают газообразными, твердыми и жидкими. В биологической практике наибольшее значение имеют жидкие растворы. В этих растворах обычно протекает большинство реакций, так как они создают весьма благоприятные условия, как для перемещения молекул, так и для тесного их сближения, необходимого для химического взаимодействия.

Разбавленные растворы приближаются к идеальным, и их свойства описываются более простыми уравнениями.

В биологических процессах важную роль играют водные растворы.

Так, растение состоит из сухого вещества и содержит значительное количество воды. В большинстве вегетативных органов сельскохозяйственных культур содержание воды составляет 70 – 95%, а в семенах – от 5 до 15%.

Обеспеченность растительных клеток водой во многом определяет скорость и направленность процессов жизнедеятельности в растительном организме. В свою очередь,

условия минерального питания, а также условия водоснабжения и биологические особенности растений определяют уровень содержания в них воды. Основную часть воды растение потребляет из почвенного раствора.

4.11 Лабораторная работа 5 (ЛР-5) Гидролиз солей. Ионное произведение воды, рН. Методы определения рН

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Все вещества принято условно делить по их поведению в растворах на две категории: а) вещества, растворы которых проводят электрический ток (электролиты); б) вещества, растворы которых не проводят ток (неэлектролиты). К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся многие органические соединения, например кетоны, углеводы. Распад электролитов на ионы при растворении в воде называют электролитической диссоциацией. Для объяснения свойств растворов электролитов была разработана теория электролитической диссоциации. При изучении данной темы необходимо уяснить ее основные положения:

1. При растворении в воде электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Процесс диссоциации является обратимым.

2. Под действием электрического тока положительные ионы (катионы) движутся к катоду, отрицательные (анионы) – к аноду.

3. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации электролита и температуры.

Степень диссоциации α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N'), к общему числу растворенных молекул (N).

На основе значения степени диссоциации приведите примеры сильных и слабых электролитов.

Важной количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации электролита, которая определяется как отношение произведений концентрации ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц.

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации называют законом разведения Оствальда:

$$K = (\alpha^2 / 1 - \alpha) \cdot C$$

Одним из слабых электролитов является вода. Выражение константы диссоциации для воды выглядит следующим образом: $K = [H^+] \cdot [OH^-]$, так как ее концентрация при диссоциации остается практически постоянной. Это выражение носит название ионного произведения воды.

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

При добавлении к воде кислоты, концентрация ионов водорода в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация OH^- увеличится, а H^+ уменьшится.

Концентрации ионов водорода в растворах разной кислотности могут изменяться на много порядков. Для удобства часто используют более гладко изменяющуюся величину, а именно логарифм концентрации ионов водорода – так называемый водородный показатель (рН):

$$pH = -\lg [H^+].$$

Для вычисления рН многоосновных слабых и сильных кислот, средних, кислых солей учитывают различные ступени диссоциации и используют специализированные формулы по определению рН растворов.

Водородный показатель (рН) играет важную роль в биологических и технологических процессах. Так, активность различных ферментов живых организма, а также специ-

фика происходящих в тканях биохимических процессов тесно связана с узким интервалом pH. Использование растениями различных питательных элементов из почвы в значительной мере зависит от pH почвенного раствора. Поэтому необходимо уметь определять значение водородного показателя, используя для этого различные способы.

Изучая молекулярно-дисперсные системы (истинные растворы) большие трудности вызывает написание уравнений реакций гидролиза.

Поэтому приводится алгоритм написания реакций гидролиза:

1. Написать уравнение электролитической диссоциации соли.
2. Для полученных в первой реакции катионов и анионов написать соответствующие им кислоту и основание.
3. Выбрать гидролизующиеся ионы. Для этого по таблице степеней или констант диссоциации определить силу кислоты или основания. Ионы, которым соответствуют сильные электролиты, гидролизу не подвергаются.
4. Записать формулы продуктов гидролиза.
5. Составить сокращенное ионное уравнение гидролиза.
6. Отметить реакцию среды.
7. Еще раз переписать все имеющиеся в растворе ионы (гидролизированные и не подвергшиеся гидролизу).
8. Составить формулы молекул из имеющихся ионов.
9. Составить молекулярное уравнение гидролиза.

4.12 Семинар 7 (С-7) Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения концентрации растворов.

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Важной количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации электролита, которая определяется как отношение произведений концентрации ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц.

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации называют законом разведения Оствальда:

$$K = (\alpha^2 / 1 - \alpha) \cdot C$$

Одним из слабых электролитов является вода. Выражение константы диссоциации для воды выглядит следующим образом: $K = [H^+] \cdot [OH^-]$, так как ее концентрация при диссоциации остается практически постоянной. Это выражение носит название ионного произведения воды.

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$. Используя значение ионного произведения воды, находим $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

При добавлении к воде кислоты, концентрация ионов водорода в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация OH^- увеличится, а H^+ уменьшится.

Концентрации ионов водорода в растворах разной кислотности могут изменяться на много порядков. Для удобства часто используют более гладко изменяющуюся величину, а именно логарифм концентрации ионов водорода – так называемый водородный показатель (pH):

$$pH = -\lg [H^+].$$

Для вычисления pH многоосновных слабых и сильных кислот, средних, кислых солей учитывают различные ступени диссоциации и используют специализированные формулы по определению pH растворов.

Водородный показатель (pH) играет важную роль в биологических и технологических процессах. Так, активность различных ферментов живых организма, а также специфика происходящих в тканях биохимических процессов тесно связана с узким интервалом

pH. Использование растениями различных питательных элементов из почвы в значительной мере зависит от pH почвенного раствора. Поэтому необходимо уметь определять значение водородного показателя, используя для этого различные способы.

4.13 Лабораторная работа 6 (ЛР-6) Окислительно-восстановительные реакции. Направления ОВР

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Ионные реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов в молекулах реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными реакциями. Под степенью окисления понимают тот условный заряд атома, который вычисляется из предположения, что молекула состоит только из ионов. Окисление - восстановление – это единый взаимосвязанный процесс. Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление к ее понижению у окислителя.

Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях исходя из того, что окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не учитывается, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ионные связи, или электроны только оттягиваются к более электроотрицательному атому и возникает полярная связь. О возможности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов, несущих эти функции.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электрон) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные так и восстановительные свойства. Например: атом азота в степени окисления +5 (HNO_3) проявляет только окислительные свойства; в степени окисления +4 (NO_2), +2 (NO), 0 (N_2), -1 (NH_2OH), -2 (N_2H_4) проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства; при степени окисления -3 (NH_3) – только восстановительные свойства.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных процессов используется два метода: электронного и электронно-ионного баланса (метод полуреакций).

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций рекомендуется придерживаться следующего порядка:

1. Составить схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, отметить элементы, изменяющие в результате реакции степень окисления, найти окислитель и восстановитель.
2. Составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов или молекул.
3. Уравнять число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы воды, ионы H^+ или OH^- .
4. Уравнять суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавить к левой и правой частям полуреакции необходимое число электронов.
5. Подобрать множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.
6. Сложить уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов.
7. Расставить коэффициенты в уравнении реакции.

Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходят по разному в кислой, нейтральной и щелочной средах. В кислых растворах избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных – молекулами воды с образованием гидроксид – ионов.

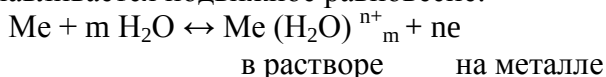
Присоединение кислорода восстановителем осуществляется в кислой и нейтральной средах за счет молекул воды с образованием ионов водорода, а в щелочной среде – за счет гидроксид-ионов с образованием молекул воды.

Данный тип реакции имеет большое распространение в природе (в том числе при биологическом окислении питательных веществ в организме животного и человека, процессе фотосинтеза в зеленых частях растений), технологических процессах.

4.14 Лабораторная работа 7 (ЛР-7). Электрохимия. Химические источники энергии

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Если металлическую пластинку опустить в воду, то расположенные на ее поверхности катионы металла будут гидратироваться полярными молекулами воды и переходить в раствор. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в раствор гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого устанавливается подвижное равновесие:



где n – число электронов, принимающих участие в процессе. На границе металл – жидкость возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным скачком потенциала – электродным потенциалом. Абсолютные значения электродных потенциалов измерить не удастся, так как они зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и т.д.). Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях, называемых стандартными электродными потенциалами (E^0).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией и активностью, равной 1 г-ион/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25°C условно принимается равным нулю.

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E^0), получаем так называемый *ряд напряжений*.

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение E^0 , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого вещества и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы. И наоборот. Электродные потенциалы измеряют в приборах, которые получили название *гальванических элементов*. Окислительно-восстановительная реакция, которая лежит в основе работы гальванического элемента протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение.

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов - анода и катода.

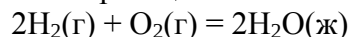
При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов - двойной вертикальной чертой.

Изучение данной темы сопровождается необходимостью объяснения использования в практической деятельности электрохимических процессов, написанием уравнений, отражающих сущность данных явлений.

Основными источниками, в которых используются электрохимические процессы, являются топливные элементы и аккумуляторы.

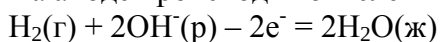
Гальванический элемент, в котором окислительно-восстановительная реакция поддерживается непрерывной подачей реагентов (окислителя и восстановителя) и удалением продуктов взаимодействия, называется *топливным элементом*.

В водородно-кислородном элементе в электрическую энергию превращается энергия химической реакции

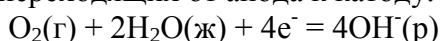


Электролит – раствор щелочи.

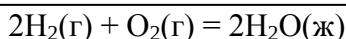
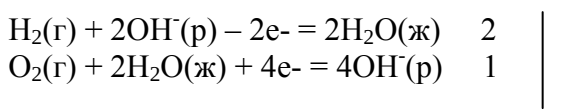
На аноде происходит окисление водорода (восстановитель H_2):



На катоде происходит восстановление кислорода (окислитель O_2) за счет электронов, переходящих от анода к катоду:



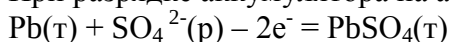
Суммарная реакция, осуществляемая в водородно-кислородном топливном элементе:



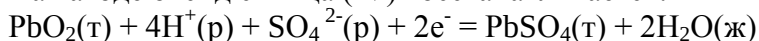
Гальванический элемент, в котором электрическая энергия преобразуется в химическую, а по мере необходимости аккумулированная химическая энергия преобразуется в электрическую, носит название *аккумулятора*.

В свинцовом аккумуляторе электродами являются свинец и оксид свинца (IV); электролит – серная кислота.

При разрядке аккумулятора на аноде свинец окисляется:



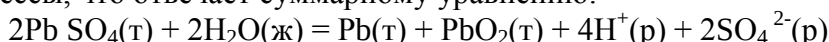
На катоде оксид свинца (IV) восстанавливается:



Суммарный процесс отвечает уравнению реакции:



В процессе зарядки аккумулятора внешним источником тока происходят обратные процессы, что отвечает суммарному уравнению:



В результате PbSO_4 превращается в Pb на одном электроде и в PbO_2 на другом электроде. При этом образуется серная кислота.

При изучении данного раздела, кроме рассмотренных вопросов, уточните сущность процесса коррозии металлов, ее видов и методы борьбы с коррозией.

4.15 Лабораторная работа 8 (ЛР-8). Коррозия металлов

При подготовке к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

Опишите коррозионное поведение латуни (сплава цинка с медью) в кислой среде. Какое покрытие металла называется анодным и какое – катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытий железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.

Описание процесса коррозии металла и составление схемы гальванического элемента.

Опишите процесс коррозии железной пластинки с включениями меди, опущенной в раствор соляной кислоты. Приведите схему образующегося при этом гальванического элемента.

Исходя из положений металлов в ряду напряжений или по таблице сравнивая величины стандартных электродных потенциалов, видим, что железо является более активным металлом ($E^\circ(Fe/Fe^{2+}) = -0,44 \text{ В}$) и в образующейся гальванической паре железо будет анодом. Медь является катодом ($E^\circ(Cu/Cu^{2+}) = +0,34 \text{ В}$). Железный анод растворяется, железо окисляется, а на медном катоде выделяется водород; $\Delta G < 0$, следовательно, процесс протекает самопроизвольно.

Схема работающего при коррозии гальванического элемента:



Анодный процесс: $Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{2+}$;

Катодный процесс: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$.

4.16 Семинар 8 (С-8) Электрохимия. Химические источники энергии

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Приготовление и анализ аккумуляторной серной кислоты

Аккумуляторная серная кислота готовится разбавлением химически чистой серной кислоты. Чтобы знать, в каком соотношении нужно разбавить исходную кислоту, необходимо хотя бы примерно знать ее концентрацию. Для этого с помощью ареометра измерьте плотность исходной кислоты, а затем по таблице найдите массовую долю серной кислоты в %.

Зная исходную концентрацию серной кислоты, по правилу креста рассчитайте, в каком соотношении нужно разбавить ее водой, чтобы приготовить 100 г 28% серной кислоты.

Анализ технической серной кислоты

Заключение о пригодности серной кислоты для заливки аккумулятора можно сделать только после исследования по нормам.

Однако, в ряде случаев можно ограничиться предварительными качественными исследованиями на содержание некоторых примесей.

1) открытие иона хлора

В пробирку налить 1 мл исследуемой кислоты и около 0,5 мл раствора нитрата серебра. Раствор в пробирке встряхнуть и наблюдать образование осадка или помутнение раствора. Если раствор остается прозрачным, в нем отсутствуют ионы хлора.

Написать уравнение реакции между ионами хлора и серебра.

2) открытие аниона азотной кислоты

4.17 Семинар 9 (С-9) Коррозия металлов

При подготовки к занятию необходимо обратить внимание на следующие моменты:

Слово коррозия происходит от латинского corrudere, что означает разъедать. Хотя коррозию чаще всего связывают с металлами, но ей подвергаются также камни, пластмассы и другие полимерные материалы и дерево. Например, в настоящее время мы являемся свидетелями большого беспокойства широких слоев людей в связи с тем, что от кислотных дождей катастрофически страдают памятники (здания и скульптуры), выполненные из известняка или мрамора.

Таким образом, коррозией называют самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под химическим воздействием окружающей среды. Процессы физического разрушения к коррозии не относят, хотя часто они наносят не меньший вред памятникам культуры. Их называют истиранием, износом, эрозией.

Классификация коррозионных процессов

По виду (геометрическому характеру) коррозионных разрушений на поверхности или в объёме металла.

По механизму реакций взаимодействия металла со средой (химическая и электрохимическая коррозия).

По типу коррозионной среды

.По характеру дополнительных воздействий

Образец титульного листа и содержания реферата/эссе

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Кафедра «химии и биотехнологий»**

РЕФЕРАТ/ЭССЕ

по дисциплине: «_____»

на тему: «_____»

Выполнил:
студент ____ курса, гр. ____

Проверил:

Образец оформления содержания

Содержание

Введение

1. Название раздела:

1.1 Название подраздела

1.2 Название подраздела

2. Название раздела:

2.1 Название подраздела

2.2 Название подраздела

Заключение

Список литературы

Приложения: