1. *Основные положения квантовой механики: корпускулярно-волновой дуализм, уравнение Шредингера, принцип неопределенности Гейзенберга.*

Квантово-механическая модель атома

1) Корпускулярно-волновой дуализм частиц микромира

2) Уравнение Шрёдингера

3) Принцип неопределённости Гейзенберга

Корпускулярно-волновой дуализм частиц микромира

 Вещество имеет корпускулярную природу

 Поле имеет волновую природу

На двойственную природу частиц микромира (электронов) указывают явления:

Фотоэффект; Дифракция электронов; Интерференция ;

Волна де Бройля: p=mV=h/ λ

m – масса частицы; me = 9,11·10-31 кг; v – скорость частицы; λ - длина волны де Бройля;

h – постоянная Планка; h = 6,63·10-34 Дж·с

Уравнение Шрёдингера:

Ψ - волновая функция; E – полная энергия; U – потенциальная энергия; ∇ - оператор Лапласа

o Уравнение Шрёдингера имеет множество решений в виде комбинаций Ψi и Ei

o Каждая волновая функция описывает состояние электрона (его энергию и область

пространства вблизи ядра, которую он занимает)

Свойства волновой функции:

 Ψ = f(x,y,z,t)

 Непрерывность

 Конечность

 Однозначность

⏐Ψ2⏐~ p – электронная плотность

Принцип неопределённости Гейзенберга:

Невозможно одновременно точно определить импульс и координаты (время и энергию)

микрочастицы

Δp·Δx ≥ h; Δt·ΔE ≥ h

Δp – неопределённость импульса; Δx – неопределённость координат; Δt – неопределённость

времени; ΔE – неопределённость энергии

 Электрон в атоме является стоячей волной (его состояние не зависит от времени). Он

представляет собой облако определённой формы, в центре которого находится ядро

атома. Размеры электронного облака многократно превосходят размеры ядра.

1. *Многоэлектронные атомы. Заполнение электронных оболочек атомов электронами (принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда). Квантовые числа.*

Квантовые числа

n – главное квантовое число; оно определяет размеры электронного облака и энергию электрона

(n = 1, 2, 3, …)

l – орбитальное квантовое число; оно определяет форму электронного облака, а также энергию

(l = 0, 1, 2, 3, … (n-1))

ml – магнитное квантовое число; оно характеризует ориентацию электронного облака в

пространстве (ml = -l, -(l- 1), …-2, -1, 0, 1, 2, … (l-1), l)

Орбитальное квантовое число и форма электронного облака:

L – 0; 1; 2; 3

АО – s; p; d; f

Многоэлектронные атомы

 Многоэлектронные атомы имеют 2 и более электронов

 Уравнение Шрёдингера решается приближённо

 Электроны занимают различные АО и образуют электронные слои в зависимости от

главного квантового числа

n- 1; 2;3;4;5;6;7

Слой- K; L; M; N; O; P; Q

 Каждый электронный слой состоит из электронных оболочек

Слой- K(n = 1); L(n = 2); M(n = 3); N(n = 4)

Оболочки- s; s, p; s, p, d; s, p, d, f

 Каждая электронная оболочка состоит из квантовых ячеек – орбиталей, в зависимости от

числа магнитных квантовых чисел ml.

Оболочка – s; p; d; f

Число АО - 1;3;5;7

Состояние электрона в многоэлектронном атоме

 Чем больше n, тем больше энергия электрона (больше размер электронного облака,

меньше прочность связи его с ядром)

 Чем больше l (при одинаковых n), тем больше энергия электрона

 Электрон, кроме электрического заряда, обладает магнитными свойствами, которые

характеризуются спиновым квантовым числом ms, введённым Дираком

 Спиновое квантовое число может принимать только 2 значения: +½ и -½

 Электроны с одинаковыми ms (с параллельными спинами) отталкиваются, а с

противоположными ms (антипараллельными спинами) – притягиваются

Взаимодействие электронов с параллельными и антипараллелными спинами:

С параллельными спинами – отталкивание; с антипараллельными – притяжение

Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

o Принцип наименьшей энергии

o Принцип Паули

o Правило Хунда

Принцип наименьшей энергии

 Атом стремиться к минимуму энергии. Электроны заполняют АО с увеличением

энергии (с увеличением значений n + l), начиная c n = 1

 При одинаковых значениях n + l первыми заполняются АО с меньшим n (правило

Клечковского)

1s-2s- 2p-3s- 3p-4s- 3d-4p- 5s-4d- 5p-6s- 5d1(La)-4f- 5d2-10- 6p-7s- 6d1(Ac)-5f- 6d

Принцип Паули (принцип запрета)

 В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырёх квантовых чисел

n, l, ml, ms. Это означает, что любая орбиталь может быть занята не более чем двумя лектронами,

отличающимися спиновым квантовым числом.

 Орбиталь может :

o быть вакантной (без электронов)

o содержать один (неспаренный) электрон

o содержать два электрона (неподелённую пару электронов)

Число электронов в электронных оболочках атома:

 Максимальное число электронов в электронной

оболочке Nl определяется орбитальным

квантовым числом l: Nl = 2(2l + 1)

Число электронов в электронных слоях атома:

 Максимальное число электронов в электронном слое Nn определяется главным

квантовым числом n: Nn = 2n2

Правило Хунда:

 Модуль суммарного значения спинового квантового числа электронов данной

электронной оболочки должен быть максимальным

 Правило Хунда определяет порядок заполнения орбиталей с l &gt; 0

Правило Хунда (мнемоническое)

Ты приглядись, решив присесть,

К местам трамвайного вагона:

Когда ряды пустые есть, Подсаживаться нет резона.

*3. Описание химической связи методом молекулярных орбиталей. Энергетические диаграммы гетероядерных молекул (NO, HF). Понятие о не связывающих молекулярных орбиталях.*

Описание химической связи методом ММО:

Диаграмма HF

Диаграмма NO

Понятие о несвязывающей МО:

В Результате притяжения каждого атомного ядра в направлении к межъядерной области пространства окажется более слабым, чем в противоположном направлении, т.е. возникнут силы, приводящие к взаимному отталкиванию ядер. Здесь химическая связь не возникает; образовавшаяся в этом случае МО называется разрыхляющей, а находящиеся на ней электроны - разрыхляющими электронами.

*4. Основные положения ММО. Порядок заполнения МО. Условия устойчивости молекул. Кратность связи ММО.*

Основные положения:

* Каждый электрон находится электрическом поле ядер всех атомов и других электронов.
* Волновая функция, описывающая состояние электрона в молекуле, называется молекулярной орбиталью (МО).
* Каждая МО является линейной комбинацией АО (ЛКАО), то есть  
  ΨМО = c1ΨАО,1 + c2ΨАО,2 + c3ΨАО,3 + …  
  c1, c2, c3 и т.д. – коэффициенты, принимающие любые значения от -1 до +1
* Количества МО и АО равны.

Порядок заполнения МО:

* Принцип наименьшей энергии
* Правило Хунда
* Принцип Паули

ΨМО = c1ΨА + c2ΨB – связывающая МО  
Ψ\*МО = c3ΨА – c4ΨB – разрыхляющая МО  
  
|ΨМО|2 = c12ΨА2 + c22 ΨB2 + 2c1c2ΨАΨB   
|Ψ\*МО|2 = c32ΨА2 + c42ΨB2 - 2c3c4ΨАΨB  
  
c12ΨА2, c32ΨА2 – вероятность нахождения электрона вблизи ядра атома A;

c22 ΨB2, c42ΨB2 - вероятность нахождения электрона вблизи ядра атома B;

2c1c2ΨАΨB, 2c3c4ΨАΨB – вероятность нахождения электрона между ядрами атомов.

1. Энергия электронов на связывающей МО ΨМО (σ-МО) ниже, чем на АО изолированных атомов водорода.
2. Энергия электронов на разрыхляющей МО Ψ\*МО (σ\*-МО) выше, чем на АО изолированных атомов водорода.

Кратность связи ММО: 

Nсвяз – число электронов на связывающих орбиталях  
Nразр – число электронов на разрыхляющих орбиталях  
  
Если Nсвяз > Nразр, связь образуется.  
Если Nсвяз ≤ Nразр, связь не образуется.  
  
Чем больше n, тем прочнее (энергия связи больше) и короче связь

Условия устойчивости: в наиболее устойчивом состоянии (невозбужденном) атома электроны занимают атомные орбитали, характеризующиеся наименьшей возможной энергией. Точно так же наиболее устойчивое состояние молекулы достигается в том случае, когда электроны занимают МО, отвечающие минимальной энергии.

*5. Метод молекулярных орбиталей. Энергетические диаграммы гомоядерных молекул (N2, O2, F2). Порядок связи, магнитные свойства этих молекул.*

Порядок связи, в отличие от кратности связи, может принимать нецелочисленные значения. Порядок связи в двухатомных молекулах принято определять по числу связывающих электронов, участвующих в ее образовании: два связывающих электрона соответствуют простой связи, четыре связывающих электрона - двойной связи и т. д. При этом разрыхляющие электроны компенсируют действие соответствующего числа связывающих электронов. Так, если в молекуле имеются 6 связывающих и 2 разрыхляющих электрона, то избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, что соответствует образованию двойной связи. Следовательно, с позиции метода молекулярных орбиталей химическую связь в молекуле водорода, образованную двумя связывающими электронами, следует рассматривать как простую связь.

Если на МО есть хотя бы 1 неспаренный электрон, то молекула диамагнитна. Если неспаренных электронов нет, то молекула парамагнитна.

*6. Основные положения МВС. Основные типы геометрических форм молекул. Использование теории гибридизации для прогнозирования геометрической формы молекулы.*

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными  спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам.

2.     Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

Согласно представлению о гибридизации, химические связи образуются смешанными – ***гибридными орбиталями*** (ГО), которые представляют собой линейную комбинацию АО данного атома (*s*- и *p*-АО Be, B, C), обладают одинаковыми энергией и формой, определенной ориентацией в пространстве (симметрией). Так *s*- и *p*-орбитали дают две *sp*-ГО, расположенные под углом 180° друг относительно друга.

|  |
| --- |
| http://chemistry.ru/course/content/chapter3/section/paragraph3/images/image3.12.gif |
| Рисунок 3.16  *s*-орбиталь + *p*-орбиталь и две *sp*-ГО |

В молекуле CH4 гибридные орбитали из четырех АО углерода (одной *s* и трех *p*), называются *sp*3-орбиталями, они полностью эквивалентны энергетически и пространственно направлены к вершинам тетраэдра.

Таким образом, когда один атом образует несколько связей, а его валентные электроны принадлежат разным орбиталям (*s* и *p*; *s*, *p* и *d*), для объяснения геометрии молекул в МВС необходимо привлекать теорию гибридизации атомных орбиталей. Основные положения теории следующие:

1. Введение гибридных орбиталей служит для описания направленных локализованных связей. Гибридные орбитали обеспечивают максимальное перекрывание АО в направлении локализованных σ-связей.
2. Число гибридных орбиталей равно числу АО, участвующих в гибридизации.
3. Гибридизуются близкие по энергии валентные АО независимо от того, заполнены они в атоме полностью, наполовину или пусты.
4. В гибридизации участвуют АО, имеющие общие признаки симметрии.

Согласно табл. 3.3 гибридные орбитали дают молекулы с углами 180°, 120°, 109°28', 90°. Это правильные геометрические фигуры. Такие молекулы образуются, когда все периферические атомы в многоэлектронной молекуле (или ионе) одинаковы и их число совпадает с числом гибридных орбиталей. Однако, если число гибридных орбиталей больше числа связанных атомов, то часть гибридных орбиталей заселена электронными парами, не участвующими в образовании связи, – **несвязывающими** или**неподеленными** электронными парами.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | ***sp*** | 180°   |  | | --- | | http://chemistry.ru/course/content/chapter3/section/paragraph3/images/image3.3a.gif | | линейная | | H–Be–H, HC≡CH | | | ***sp*2** | 120°   |  | | --- | | http://chemistry.ru/course/content/chapter3/section/paragraph3/images/image3.3b.gif | | плоская треугольная | | | H2C=CH2, C6H6, BCl3 | | ***sp*3** | 109°28'   |  | | --- | | http://chemistry.ru/course/content/chapter3/section/paragraph3/images/image3.3c.gif | | тетраэдрическая | | | [NH4]+, CH4, CCl4, H3C–CH3 | | ***sp*2*d*** | 90°   |  | | --- | | http://chemistry.ru/course/content/chapter3/section/paragraph3/images/image3.3d.gif | | квадратная | | | [Ni(CN)4]2–, [PtCl4]2– | | ***sp*3*d* или *dsp*3** | 90°, 120°   |  | | --- | | http://chemistry.ru/course/content/chapter3/section/paragraph3/images/image3.3e.gif | | триагонально-бипирамидальная | | | PCl5 | | ***d*2*sp*3 или *sp*3*d*2** | 90°   |  | | --- | | http://chemistry.ru/course/content/chapter3/section/paragraph3/images/image3.3f.gif | | октаэдрическая | | | [Fe(CN)6]3–, [CoF6]3–, SF6 | |

*7. Строения атомов (энергетические уровни, подуровни, орбитали). Формы орбиталей. Квантовые числа.*

Квантовые числа

n – главное квантовое число; оно определяет размеры электронного облака и энергию электрона (n = 1, 2, 3, …)

l – орбитальное квантовое число; оно определяет форму электронного облака, а также энергию (l = 0, 1, 2, 3, … (n-1))

ml – магнитное квантовое число; оно характеризует ориентацию электронного облака в пространстве (ml = -l, -(l- 1), …-2, -1, 0, 1, 2, … (l-1), l)

Орбитальное квантовое число и форма электронного облака:

L – 0; 1; 2; 3

АО – s; p; d;

*9. Самопроизвольные термодинамические процессы. Энтропия. Второй закон термодинамики. Факторы, определяющие энтропию.*

Термодинамика изучает переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой в различных процессах; пределы самопроизвольного течения процессов в данных условиях.

Химическая термодинамика изучает зависимости термодинамических свойств веществ от их состава, строения, условий существования, термодинамические явления из области химии.

Термодинамические процессы

* Химические реакции
* Фазовые переходы:  
  -плавление (кристаллизация)  
  -испарение (конденсация)
* Растворение
* Самопроизвольные
* Не самопроизвольные
* Обратимые
* Необратимые
* Круговые

Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики позволяет определить тепловой эффект химической реакции или других термодинамических процессов, но не отвечает на вопрос о направлении самопроизвольного протекания процесса.  
Второй закон термодинамики отвечает на этот вопрос в случае изолированных термодинамических систем: **Любой реальный самопроизвольный процесс является необратимым.**

Естественные процессы всегда направлены в сторону достижения системой равновесного состояния (механического, термического или любого другого). Это явление и отражено вторым законом термодинамики. В соответствии с этим законом, например, теплота самопроизвольно может переходить только от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой. Для осуществления обратного процесса должна быть затрачена определенная работа. В связи с этим второй закон термодинамики можно сформулировать следующим образом: невозможен процесс, при котором теплота переходила бы самопроизвольно от тел более холодных к телам более тёплым (постулат Клаузиуса, 1850 г.).  
  
Второй закон термодинамики например для экзотермических реакций означает, что не весь тепловой эффект этой реакции может быть превращён в полезную работу. Часть выделившейся тепловой энергии должна быть отведена от зоны реакции, чтобы не происходило её перегревания.  
В случае эндотермических реакций необходимо подводить тепло к зоне реакции, чтобы данная реакция не замедлялась вследствие охлаждения реакционной смеси.

Математическая форма второго закона термодинамики для 1 моль вещества:  
                                                             (1)    или   Q ≤ TΔS   (2)  
S1 - молярная энтропия системы в исходном состоянии,   
S2 - молярная энтропия системы в конечном состоянии,   
Q - количество тепла, поступившего в систему (или отданного системой),   
T - абсолютная температура системы.

Энтропия служит мерой неупорядоченности термодинамической системы.   
Чем больше энтропия системы, тем более хаотично (неупорядоченно) движутся образующие её частицы.   
Из выражений (1) и (2) следует, что знаки ΔS и Q совпадают (температура всегда положительна). Если тепло поступает в систему (Q > 0), то и её энтропия возрастает (ΔS > 0 или S2 > S1).   
И наоборот, при отведении тепла из системы (Q < 0) уменьшается и её энтропия (ΔS < 0 или S2 <S1).  
В выражениях (1) и (2) знак "=" соответствует обратимым и равновесным процессам, при необратимых и неравновесных процессах TΔS > Q.

Свойства энтропии:

1. Энтропия является функцией состояния, т.е. ΔS = S2 - S1.  
2. В отличие от внутренней энергии и энтальпии известны абсолютные значения энтропии, так как постулировано (постулат Планка или третий закон термодинамики), что при при T = 0 К энтропия кристаллических веществ с идеальными кристаллическими решётками равна нулю или: (формула)

Это означает, что энтропия всегда положительна (S > 0). При T = 0 К все частицы вещества занимают строго определённые положения в кристаллической решётке, а система находится в максимально упорядоченном состоянии.  
3. Для многих веществ стандартные молярные энтропии (S°(298)) сведены в таблицы в справочниках.

Для произвольного количества вещества  
dim s = Дж/К, кДж/К  
dim Δs = Дж/К, кДж/К  
Молярные величины  
dim S = Дж/(моль·К), кДж/(моль·К)  
dim ΔS = Дж/(моль·К), кДж/(моль·К).

Критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе:

В изолированных системах (Q = 0) самопроизвольно протекают процессы, для которых ΔS = S2 - S1 > 0 или S2 > S1, то есть с возрастанием энтропии до некоторого максимального значения, когда система придёт в состояние равновесия.   
В состоянии равновесия энтропия системы перестаёт изменяться (ΔS = 0).  
**В изолированных системах самопроизвольно протекают процессы с возрастанием энтропии.**

Критерий возможности протекания процесса:

Уравнение Гельмгольца-Гиббса  
ΔG = ΔH - TΔS   
ΔG > 0 – самопроизвольное течение процесса  невозможно  
ΔG < 0 – самопроизвольное течение процесса  возможно  
  
ΔG – изменение энергии Гиббса (максимальная полезная работа)  
ΔG = G2 – G1  
ΔG = 0 – состояние равновесия

Факторы, определяющие энтропию:

-агрегатного состояния вещества. Энтропия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар).

-изотопного состава (H2OиD2O).

-молекулярной массы однотипных соединений (CH4,C2H6, н-C4H10).

-строения молекулы (н-C4H10, изо-C4H10).

-кристаллической структуры (аллотропии) – алмаз, графит.

-температуры.

Следовательно, стремление системы к беспорядку проявляется тем больше, чем выше температура. Произведение изменения энтропии системы на температуру TΔS количественно оценивает эту тенденцию и называется энтропийным фактором.

*10. Структура периодической системы Д.И.Менделеева: периоды, группы, семейства. Периодический характер изменения свойств элементов: радиус атомов, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, относительная электроотрицательность. s-, p-, d-, f-элементы.*

Периодический закон химических элементов (1869г)

Свойства простых веществ и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядер атомов.

* 7 периодов: 1-3 малые; 4-7 большие.
* Все периоды начинаются щелочными металлами, а заканчиваются благородными газами.
* Большие периоды имеют вставные декады d-элементов.
* 6 и 7 периоды имеют вставки из 14 f-элементов (ланатаноиды и актиноиды соответственно).
* С увеличением номера периода увеличивается число электронных оболочек во внешнем электронном слое.
* Сходные по свойствам элементы разных периодов образуют 8 (18) групп:  
  главные;  
  побочные.
* Все элементы, в зависимости от занимаемых электронами внешних электронных оболочек атомов, делятся на: s-элементы; p-элементы; d-элементы; f-элементы.
* Периодически изменяется электронное строение атомов химических элементов.
* Структура электронных оболочек каждого электронного слоя в атоме определяется орбитальным квантовым числом l и не зависит от главного квантового числа n.
* Z – формальный заряд ядра, номер элемента в периодической системе   
  элементов.   
  Массовое число A = Np + Nn; Np - число протонов в ядре; Nn - число нейтронов в ядре.   
  Элемент – совокупность атомов с одинаковым Z.

           Изотопы – атомы с одинаковым Z, но разным A.

Периодически изменяются:

* энергия ионизации атомов, Eи.
* энергия сродства к электрону, Ee
* химические свойства простых веществ и их соединений.
* радиусы атомов и ионов.
* стандартная энтальпия образования соединений, ΔfH°
* магнитные свойства.
* температуры плавления и кипения веществ.

Энергия ионизации

Э → Э+ + ē, ΔH = Eи,1  
Э(n-1)+ → Эn+ + ē, ΔH = Eи,n  
Способность к окислению в периоде уменьшается.

Способность к окислению в группе увеличивается

Энергия сродства к электрону

Э + ē → Э-, ΔH = Ee  
Способность к восстановлению в периоде увеличивается

Электроотрицательность

По Малликену   
(?) = (Eи+Ee)/2 (презентация с.18)

По Полингу ОЭО (Li)=1;  (F)=4  
ОЭО в периоде увеличивается  
ОЭО в группе уменьшается  
Знание ОЭО позволяет оценить степень ионности связи

Атомные и ионные радиусы

-Орбитальный радиус – расстояние от ядра до области с наибольшей электронной плотностью;  
-Эффективный радиус вычисляется из длины связи  
В периоде эффективные радиусы немонотонно убывают, а в группах - возрастают.

-d-Сжатие – радиусы s-элементов больше радиусов d-элементов того же периода  
-Лантаноидное сжатие – радиусы p-элементов 5 и 6 периодов из одной и той же группы -почти одинаковы из-за наличия 4f-электронов у p-элементов 6 периода

*11. Термодинамические параметры. Внутренняя энергия и энтальпия. Первый закон термодинамики.*

Термодинамика изучает переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой в различных процессах; пределы самопроизвольного течения процессов в данных условиях.

Химическая термодинамика изучает зависимости термодинамических свойств веществ от их состава, строения, условий существования, термодинамические явления из области химии.

Термодинамические свойства:

Интенсивные:температура (T, K); давление (p, Па); состав (концентрации веществ); молярная: внутренняя энергия (U, Дж/моль); энтальпия (H, Дж/моль);энтропия (S, Дж/(моль·К)); энергия Гиббса (G, Дж/моль); теплоёмкость (C, Дж/(моль·К)).   
Экстенсивные: объём (V, м3); внутренняя энергия (u, Дж); энтальпия (h, Дж); энтропия (s, Дж/К); энергия Гиббса (g, Дж); теплоёмкость (c, Дж/К).

Параметры состояния, термодинамические параметры — физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы: температура, давление, удельный объём, намагниченность, электрическая поляризация и др. Различают экстенсивные параметры состояния, пропорциональные массе системы:  
объём,  
внутренняя энергия,  
энтропия,  
энтальпия,  
энергия Гиббса,  
энергия Гельмгольца (свободная энергия),  
и интенсивные параметры состояния, не зависящие от массы системы:  
давление,  
температура,  
концентрация,  
магнитная индукция и др.  
Не все параметры состояния независимы, так что равновесное состояние системы можно однозначно определить, установив значения ограниченного числа параметров состояния.

Вну́тренняя эне́ргия системы (обозначается u) — полная энергия системы за вычетом кинетической энергии системы как целого и потенциальной энергии системы во внешнем поле сил.   
Внутренняя энергия складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул (uкин), потенциальной энергии (uпот) взаимодействия между ними и внутримолекулярной энергии (uвн):  u = uкин + uпот + uвн  
Внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы. Это означает, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, её внутренняя энергия принимает присущее этому состоянию значение, независимо от предыстории системы. Следовательно, изменение внутренней энергии (Δu) при переходе из одного состояния в другое будет всегда равно разности значений внутренней энергии в этих состояниях, независимо от пути, по которому совершался переход:  
Δu = u2 – u1  
Эндотермический процесс   
ΔU = U2 – U1 > 0    
U2 > U1  
Экзотермический процесс   
ΔU = U2 – U1 < 0   
U2 < U1

Энтальпия

энтальпия - это количество энергии системы или материального тела, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении.

Для произвольного количества вещества  
h = u + pv,  
где pv – потенциальная энергия системы  
Для 1 моля вещества  
H = U + pV  
Энтальпия - функция состояния

ΔH = H2 – H1 = U2 + pV2 – U1 – pV1 =  
= (U2 – U1) + p(V2 - V1) =  
= ΔU + pΔV  
ΔH = ΔU + pΔV

Эндотермический процесс   
ΔH = H2 – H1 > 0    
H2 > H1  
Экзотермический процесс   
ΔH = H2 – H1 < 0   
H2 < H1

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии, применяемым к макросистемам.  
Математическая форма: Q = ΔU + A  
Формулировка. Количество теплоты, поступающей в систему (покидающей систему), расходуется на изменение внутренней энергии системы и совершение работы.

*12. Межмолекулярные взаимодействия (ориентационное, индукционное, дисперсионное) и их природа. Энергия межмолекулярных взаимодействий.*

Связи, при образовании которых перестройка электронных оболочек не происходит, называются***взаимодействием между молекулами***. К основным видам взаимодействия молекул следует отнести вандерваальсовы силы, водородные связи и донорно-акцепторное взаимодействие.

При сближении молекул появляется притяжение, что обуславливает возникновение конденсированного состояния вещества (жидкого, твердого с молекулярной кристаллической решеткой). Силы, которые способствуют притяжению молекул, получили название ***вандерваальсовых***. Они характеризуются тремя видами межмолекулярного взаимодействия:

а) ***ориентационное взаимодействие***, которое проявляется между полярными молекулами, стремящимися занять такое положение, при котором их диполи были бы обращены друг к другу разноименными полюсами, а векторы моментов этих диполей были бы ориентированы по одной прямой (по-другому оно называется диполь-дипольное взаимодействие);

б) ***индукционное***, которое возникает между индуцированными диполями, причина образования которых является взаимная поляризация атомов двух сближающихся молекул;

в) ***дисперсионное***, которое возникает в результате взаимодействия микродиполей, образующихся за счет мгновенных смещений положительных и отрицательных зарядов в молекулах при движении электронов и колебаний ядер.

Дисперсионные силы действуют между любыми частицами. Ориентационное и индукционное взаимодействие для частиц многих веществ, например: He, Ar, H2, N2, CH4, не осуществляется. Для молекул NH3 на дисперсионное взаимодействие приходится 50 %, на ориентационное – 44,6 % и на индукционное – 5,4 %. Полярная энергия вандерваальсовых сил притяжения характеризуется невысокими значениями. Так, для льда она составляет 11 кДж/моль, т.е. 2,4 % энергии ковалентной связи H-O (456 кДж/моль). Вандерваальсовы силы притяжения – это физические взаимодействия.

*13. Ковалентная связь. Параметры ковалентной связи. Механизмы образования ковалентной связи. Типы ковалентной связи.*

* Ковалентная связь образована общей для двух атомов парой электронов
* Ковалентная связь имеет характеристики:

Энергия - Это тепловой эффект гомолитического разрыва связ

Длина - Длина связи – расстояние между ядрами атомов

* + Направленность (связи атома имеют определённое направление относительно друг друга). Направленность связей определяет геометрию молекул (валентные углы)
  + Насыщаемость – строго определённое число связей, обусловленное числом неспаренных электронов атома

Механизмы образования ковалентных связей

Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный (равноценный), донорно-акцепторный, дативный.

* При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими. например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрывания соответствующих атомных орбиталей появляется три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.
* По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная *р*-орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле BF3 перекрывается с *р*-орбиталью иона F−, выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе [BF4]− все четыре ковалентные связи бор−фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.
* Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из *s*- и *р*-орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает *d*-орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образования связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl2 образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные 3*р*-электроны. Кроме того, происходит перекрывание 3*р*-орбитали атом Cl-1, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl-2, а также перекрывание 3*р*-орбитали атом Cl-2, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl-1. Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула Cl2 является более прочной, чем молекула F2, в которой ковалентная связь образуются только по обменному механизму:

Типы ковалентной связи:

Неполярная ковалентная связь образуется между атомами одного химического элемента. Так в молекулах водорода (H2), кислорода (O2) и др. связь неполярна. Это значит, что общая электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам, т. к. у них одинаковая электроотрицательность.

Полярная ковалентная связь образуется между атомами разных химических элементов. Более электроотрицательный атом смещает к себе электронную пару. Чем больше различие электроотрицательностей атомов, тем сильнее будут смещены электроны, и связь будет более полярной. Так в CH4 смещение общих электронных пар от атомов водорода к атому углерода не столь велико, т. к. углерод не намного электроотрицательней водорода. Однако во фтороводороде HF связь сильно полярная, т. к. разница в электроотрицательности между водородом и фтором значительна.

Одинарная ковалентная связь образуется, если атомы делят одну электронную пару, двойная — если две, тройная — если три. Примером одинарной ковалентной связи могут быть молекулы водорода (H2), хлороводорода (HCl). Пример двойной ковалентной связи — молекула кислорода (O2), где каждый атом кислорода имеет два неспаренных электрона. Пример тройной ковалентной связи — молекула азота (N2).

14. Энергия Гиббса. Энтальпийный и энтропийный факторы. Критерии аправления химического процесса.

Энергия Гиббса (или потенциал Гиббса) — это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции.

G = U + PV - TS,

где U — [внутренняя энергия](http://cyclowiki.org/wiki/%D0%92%D0%BD%D1%83%D1%82%D1%80%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F%D1%8F_%D1%8D%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B3%D0%B8%D1%8F), P — [давление](http://cyclowiki.org/w/index.php?title=%D0%94%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5&action=edit&redlink=1), V — [объем](http://cyclowiki.org/w/index.php?title=%D0%9E%D0%B1%D1%8A%D0%B5%D0%BC&action=edit&redlink=1), T — абсолютная [температура](http://cyclowiki.org/w/index.php?title=%D0%A2%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0&action=edit&redlink=1), S — [энтропия](http://cyclowiki.org/w/index.php?title=%D0%A2%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%8D%D0%BD%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F&action=edit&redlink=1).  
Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса. Условием принципиальной возможности процесса является неравенство ΔG < 0

Таким образом, самопроизвольно протекают реакции, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном. Увеличение энергии Гиббса

ΔG > 0 свидетельствует о невозможности самопроизвольного осуществления процесса в данных условиях.

Если ΔG = 0, то система находится в состоянии [химического равновесия](http://cyclowiki.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5_%D1%80%D0%B0%D0%B2%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D1%81%D0%B8%D0%B5).

Так как энергия Гиббса зависит от энтропии и энтальпии следующим образом:

ΔG= ΔН – TΔS , где Н - [энтальпия](http://cyclowiki.org/wiki/%D0%AD%D0%BD%D1%82%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BF%D0%B8%D1%8F), S - [энтропия](http://cyclowiki.org/wiki/%D0%AD%D0%BD%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F), Т - [температура](http://cyclowiki.org/w/index.php?title=%D0%A2%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0&action=edit&redlink=1), то самопроизвольному протеканию процесса способствуют уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы.

Если энтальпия и энтропия изменяются одновременно, то возможность процесса определяет либо энтальпийный, либо энтропийный фактор.  
*Энтальпийный и энтропийный факторы.* Процессы  могут протекать самопроизвольно (ΔG<0), если они сопровождаются уменьшением энтальпии (ΔH<0) и увеличением энтропии системы (ΔS>0). Если же энтальпия системы увеличивается (ΔH>0), а энтропия уменьшается (ΔS<0), то такой процесс протекать не может (ΔG>0).  При иных знаках ΔS и ΔН принципиальная возможность протекания процесса определяется соотношением энтальпийного (ΔH) и энтропийного (ТΔS) факторов.

Если  ΔН>0 и ΔS>0, т.е. энтальпийная составляющая противодействует, а энтропийная благоприятствует протеканию процесса, то реакция может протекать самопроизвольно за счет энтропийной составляющей, при условии, что |ΔH|<|TΔS|.

Если, энтальпийная составляющая благоприятствует, а энтропийная противодействует протеканию процесса, то реакция может протекать самопроизвольно за счет энтальпийной составляющей, при условии, что |ΔH|>|TΔS|

*15. Закон Гесса - основной закон термохимии. Следствия из закона Гесса.*

Термодинамические процессы, в том числе и химические реакции, сопровождаются тепловыми эффектами, т.е. выделением или поглощением теплоты.   
Экспериментальным определением и теоретическими расчётами тепловых эффектов процессов, составлением уравнений теплового баланса, изучением химических равновесий занимается раздел химической термодинамики термохимия.  
Тепловые эффекты обладают свойствами функций состояния, если процессы являются изохорными или изобарными.  
Тепловой эффект изохорного процесса (V = const) обозначают QV (QV = ΔU), а изобарного (p = const) - Qp (Qp = ΔH).

Тепловой эффект процесса - это количество теплоты, которое поглощается или выделяется в ходе процесса при соблюдении следующих условий:  
а) процесс протекает необратимо и является изобарным или изохорным;  
б) в системе не совершается никакой работы кроме работы расширения (сжатия) (A = pΔV);  
в) температура исходных веществ и конечных продуктов одинакова.  
Закон Гесса. Тепловой эффект изобарного или изохорного процесса не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Первое следствие из закона Гесса:

Формулировка для изобарного процесса. Тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях (стандартный тепловой эффект) равен разности суммы стандартных молярных энтальпий сгорания исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты, и суммы стандартных молярных энтальпий сгорания продуктов реакции, также умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.  
  
ΔrH°(298) = ΣνiΔcH°i(298) - ΣνjΔcH°j(298),  
  
ΔrH°(298) - стандартная энтальпия химической реакции (индекс "r" - первая буква слова "reaction");   
ΔcH°i(298) - стандартная молярная энтальпия сгорания i-го исходного вещества (индекс "c" - первая буква слова "combustion" (сгорание));   
ΔcH°j(298) - стандартная молярная энтальпия сгорания j-го продукта реакции;   
νi и νj - стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

Стандартная молярная энтальпия сгорания какого-либо вещества - это тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества в стандартных условиях.   
Содержащиеся в составе молекулы этого вещества углерод, водород, азот, галогены, сера превращаются соответственно в CO2, H2O(ж), N2, HHlg, SO2. Другие элементы окисляются до высших оксидов. Стандартные молярные энтальпии сгорания приведённых здесь продуктов сгорания приняты равными 0.

Пример :Стандартная молярная энтальпия сгорания метана ΔcH°(298)(CH4) - это тепловой эффект следующей реакции:  
  
CH4(г) + 2O2(г) = CO2(г) + 2H2O(ж);                   
ΔcH°(298)(CH4) = -890,32 кДж/моль

Пример. Используя стандартные молярные энтальпии сгорания веществ, рассчитать стандартный тепловой эффект следующей реакции:  
CH3COOH(ж) + C2H5OH(ж) = CH3COOC2H5(ж) + H2O(ж)  
Стехиометрические коэффициенты каждого участника реакции равны 1.   
В справочниках находим стандартные молярные энтальпии сгорания веществ, находящихся в указанном в уравнении реакции агрегатном состоянии:  
ΔcH°(298)(CH3COOH(ж)) = -875,16 кДж/моль;

ΔcH°(298)(C2H5OH(ж)) = -1367,6 кДж/моль;  
ΔcH°(298)(CH3COOC2H5(ж)) = -2238,54 кДж/моль;  
ΔcH°(298)(H2O(ж)) = 0 кДж/моль  
  
Вычисляем искомый тепловой эффект:  
ΔrH°(298) = ΔcH°(298)(CH3COOH(ж)) + ΔcH°(298)(C2H5OH(ж)) - ΔcH°(298)(CH3COOC2H5(ж)) - ΔcH°(298)(H2O(ж)) = (-875,16) +   
+ (-1367,6) - (-2238,54) - 0 = -4,26 кДж

Второе следствие из закона Гесса:

Формулировка для изобарного процесса. Тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях (стандартный тепловой эффект) равен разности суммы стандартных молярных энтальпий образования продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты, и суммы стандартных молярных энтальпий образования исходных веществ, также умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.  
  
ΔrH°(298) = ΣνiΔfH°i(298) - ΣνjΔfH°j(298),  
ΔrH°(298) - стандартная энтальпия химической реакции (индекс "r" - первая буква слова "reaction");   
ΔfH°i(298) - стандартная молярная энтальпия образования i-го продукта реакции (индекс "f" - первая буква слова "formation" (образование));   
ΔfH°j(298) - стандартная молярная энтальпия образования j-го исходного вещества;   
νi и νj - стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Стандартная молярная энтальпия образования какого-либо вещества - это тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества в стандартных условиях из простых веществ. Стандартные молярные энтальпии образования простых веществ приняты равными 0.

Например, стандартная молярная энтальпия образования метана ΔfH°(298)(CH4) - это тепловой эффект следующей реакции:  
C(графит) + 2H2(г) = CH4(г); ΔfH°(298)(CH4(г)) = -74,6 кДж/моль.

Пример: .Используя стандартные молярные энтальпии образования веществ, рассчитать стандартный тепловой эффект следующей реакции:

CH3COOH(ж) + C2H5OH(ж) = CH3COOC2H5(ж) + H2O(ж)

Стехиометрические коэффициенты каждого участника реакции равны 1.   
ΔfH°(298)(CH3COOH(ж)) = -483,52 кДж/моль;  
ΔfH°(298)(C2H5OH(ж)) = -276 кДж/моль;  
ΔfH°(298)(CH3COOC2H5(ж)) = -480,57 кДж/моль;  
ΔfH°(298)(H2O(ж)) = -285,83 кДж/моль  
ΔrH°(298) = ΔfH°(298)(CH3COOC2H5(ж)) + ΔfH°(298)(H2O(ж)) -   
ΔfH°(298)(CH3COOH(ж)) - ΔfH°(298)(C2H5OH(ж)) = (-480,57) +   
+ (-285,83) - (-483,52) - (-276) = -6,88 кДж  
  
Полученный результат хорошо согласуется с результатом расчёта, проведённого с использованием стандартных энтальпий сгорания веществ   
(-4,24 кДж).

*16. Растворы (разбавленные, концентрированные, насыщенные, ненасыщенные, перенасыщенные). Вывод формул, примера. Влияние различных факторов на степень гидролиза солей.*

При растворении твердого вещества в воде сначала образуется ненасыщенный раствор, в котором возможно растворение следующих порций до тех пор, пока вещество не перестанет переходить в раствор и часть его не останется в виде осадка на дне стакана.

При этом образуется насыщенный раствор: между веществом в насыщенном растворе и тем же веществом в осадке устанавливается состояние гетерогенного равновесия.

KBr(т) http://www.alhimik.ru/teleclass/pictures/image.gif KBr(насыщенный раствор)

Частицы растворённого вещества переходят из осадка в раствор и обратно; при этом состав насыщенного раствора остается постоянным при *T*=*const*.

Иногда приготовление раствора в особых условиях (осторожное охлаждение горячего ненасыщенного раствора) ведет не к насыщенному раствору (с осадком), а к пересыщенному раствору. Такой раствор обычно неустойчив - при введении "затравки" (кристаллика вещества) избыточное количество растворяемого вещества выпадает в осадок, и раствор становится насыщенным.

Насыщенные растворы могут быть как концентрированными, так и разбавленными, в зависимости от значения растворимости веществ. Например, насыщенный раствор иодида натрия содержит 179,3 г соли в 100 г воды (20 °С), а насыщенный раствор иодида серебра − только 3,56 · 10−6 г AgI в 100 г воды (20 °С). В насыщенном концентрированном растворе массы растворенного вещества и растворителя сравнимы между собой, а в насыщенном разбавленном растворе масса растворенного вещества многократно меньше, чем присутствующего растворителя.

Одним из основных законов химии является закон эквивалентов, открытый в конце 18 века: массы элементов, соединяющихся друг с другом, пропорциональны их эквивалентам:

http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/2394135257793.files/image015.png

где mA, mВ – массы взаимодействующих веществ А и В;

ЭА и ЭВ – эквиваленты этих веществ.

Эквивалент – это реальная или условная частица, которая в кислотно-основных реакциях ионного обмена равноценна одному атому или одному иону водорода, а в окислительно-восстановительных реакциях одному электрону.

Массу одного моля эквивалента элемента называют молярной массой эквивалента MЭ(X). Значение эквивалента веществ зависит от того, в какой конкретной реакции участвует это вещество.

Молярная масса эквивалента химического элемента (MЭ(X)), а также простых или сложных веществ рассчитывается по формуле

http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/2394135257793.files/image017.png

где M(X) – молярная масса; вал – суммарная валентность.

Для простых веществ суммарная валентность определяется произведением валентности атома химического элемента и числа атомов. Так, молярная масса эквивалента алюминия составляет MЭ(AI)=27/3=9 г∙моль-1. Молярные массы эквивалента кислорода и водорода следует запомнить, они равны соответственно MЭ(О)=16/2=8г∙моль-1, МЭ(Н)=1/1=1 г моль-1.

Молярные массы эквивалента сложных веществ вычисляются по их химическим формулам с учетом происходящих химических реакций.

К сложным веществам относятся оксиды, гидроксиды, соли.

Суммарная валентность **оксидов** равна произведению валентности кислорода (2) на количество атомов кислорода в молекуле. Суммарная валентность **гидроксидов** определяется их кислотностью, которая равняется числу замещенных гидроксильных групп. Суммарная валентность **кислот** равняется основности данных соединений, которая определятся числом замещенных атомов водорода. Суммарная валентность **соли** равняется произведению валентности катиона и количества катионов в молекуле, или валентности аниона и количества анионов в молекуле.

Молярная масса эквивалентов сложных веществ может быть определена как сумма молярных масс эквивалентов элементов или условных частиц, образующих данное вещество.

Мэ(оксиды)=Мэ(О)+Мэ(элемента)=8+Мэ(элемента), т.к. Мэ кислорода величина постоянная, равна 8 г∙моль-1.

Мэ(кислота)=Мэ(Н)+Мэ(кислотного остатка)=1+Мэ(кислотного остатка), т.к. Мэ водорода величина постоянная, 1 г∙моль-1

*17. Количественные характеристики гидролиза солей (степень гидролиза, константа гидролиза). Вывод формул, примеры. Влияние различных факторов на степень гидролиза солей.*

**Гидролиз** – обменная реакция ионов солей с водой.

Количественные характеристики гидролиза: степень гидролиза и константа гидролиза.

Nh ― число ионов, подвергшихся гидролизу;  
N ― число ионов, способных к гидролизу  
αh = 0 ÷ 1Степнь гидролиза: формула

В большинстве случаев степень гидролиза мала.  
Так, при молярной конценбтрации NH4Cl 0,01%  
αh < 0,01%

Константа гидролиза по аниону: формула

CN– + H2O → ← HCN + OH–

Константа гидролиза по катиону: формула

NH4+ + H2O → ←  NH3∙H2O + H+

Константа гидролиза и по катиону и по аниону: формула

Уравнение

Факторы, влияющие на степень гидролиза:

* С увеличением Ka (Kb) степень гидролиза соли уменьшается
* С увеличением концентрации соли в растворе степень гидролиза соли уменьшается
* С увеличением температуры степень гидролиза соли увеличивается (увеличивается Kw)
* Добавки кислот
* Добавки щелочей
* Добавки солей

1. Наиболее распространенный способ выражения концентрации растворов –  молярная концентрация растворов или молярность. Она определяется как количество молей *n* растворенного вещества в одном литре раствора *V*:

См = *n/V*, моль/л (моль ·л-1 )

1. [Молярная масса эквивалента](http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/osnovnie-ponyatiya-i-zakoni-himii/osnovnie-ponjatiya-i-zakoni-himii.html) вещества х. Это масса 1 моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества х:

Мэ = fэкв· М(х)

1. Процентная концентрация раствора или массовая доля показывает сколько единиц массы растворенного вещества содержится в 100 единицах массы раствора. Это отношение массы m (х) вещества x к общей массе m раствора или смеси веществ:

ω (х) = m (х)/m,

*18. Гидролиз. Основные типы гидролиза. Обратимый и необратимый гидролиз.*

Гидролиз – обменная реакция ионов солей с водой.

Обязательное условие гидролиза – образование слабых  
кислот или слабых оснований.

MA + H2O →  MOH + HA  
A– + H2O →  HA + OH– слабая кислота

MA + H2O → MOH + HA  
M+ + H2O → MOH + H+ слабое основание

Типы гидролиза: по катиону; по аниону; по катиону и по аниону.

Гидролизу по катиону подвергаются соли сильной кислоты и слабого основания.

NH4Cl + H2O  →   NH3∙H2O + HCl

NH4+ + H2O → NH3\*H2O + H+pH<7

Гидролизу по аниону подвергаются соли слабой кислоты и сильного основания  
Na3PO4 + H2O →   NaH2PO4 + NaOH

PO43- + H2O → HPO42- + H+     pH>7

Гидролизу и по катиону и по аниону подвергаются соли, образованные слабыми кислотами и основаниями. Гидролиз таких солей протекает глубже, чем при гидролизе соли только по катиону или только по аниону.

(NH4)2S + H2O →  NH3∙H2O + NH4HS

2NH4+ + S2- + H2O → NH3\*H2O + HS-      pH>7

[pKa(HS-) = 14.7;   pKb(NH3∙H2O) = 4.75]

* Чем слабее кислота или основание, тем сильнее  
  гидролизуются их соли.

Необратимый гидролиз – частный случай гидролиза и по катиону и по аниону (наблюдается редко)  
  
Al2S3 + 6H2O →   2Al(OH)3↓ + 3H2S↑  
  
Cr2S3 + 6H2O → 2Cr(OH)3 ↓ + 3H2S↑

Совместный гидролиз:

Одна из солей гидролизуется по катиону, а другая ― по аниону.   
Совместному гидролизу подвергаются соли металлов со степенями окисления +II или +III.  
Совместный гидролиз практически необратим, так как образующиеся при этом ионы H+ и OH– превращаются в молекулы слабого электролита ― воды.

M+ + H2O  🡪   MOH + H+  
A – + H2O   🡪   HA + OH–   
H+ + OH–    🡪  H2O   
  
2CrCl3 + 3Na2CO3 + 3H2O = 2Cr(OH)3 + 3CO2 + 6NaCl  
  
2AlCl3 + 3Na2S + 6H2O = 2Al(OH)3 + 3H2S + 6NaCl  
  
2CuCl2 + 2Na2CO3 + H2O = (CuOH)2CO3 + CO2 + 4NaCl

*19. Растворы слабых электролитов. Константа ионизации. Ступенчатый характер ионизации. Смещение ионных равновесий в растворах слабых кислот и оснований.*

Электролиты в растворах и расплавах распадаются на ионы. Процесс распада молекул электролита на ионы называется электролитической диссоциацией.

* Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы
* Слабые электролиты диссоциируют на ионы лишь частично

Степень диссоциации: α= N/N0

N – число продиссоциировавших молекул  
N0 – число молекул до диссоциации  
α = 0 ÷ 1

Кислотно-основные равновесия слабых электролитов:

* Кислоты диссоциируют с образованием ионов H+ (являются донором протонов)
* Основания диссоциируют с образованием ионов OH- (являются донором гидроксид-ионов)
* Основания присоединяют ионы H+ (являются акцепторами протонов)

\*Чем сильнее кислота (основание) тем больше Ка (Кб), и тем меньще рКа (рКб).





Ионизация многоосновн кислот: многоосновные кислоты образуют кислые соли.

Ионизация многокислотных оснований: образуют основные соли

Пример:



Смещение равновесий в растворах слабых электролитов:

Смесь слабой и сильной кислот (CH3COOH + HCl)





[H+] = c1(H+) + c2(H+)  
  
c1(H+) – концентрация ионов H+, образовавшихся из уксусной кислоты;   
   c1(H+) = [CH3COO-]  
  
c2(H+) - концентрация ионов H+, образовавшихся из HCl;   
   c2(H+) = c(HCl)  
  
[CH3COOH] ≈ c(CH3COOH)

*20. Растворы сильных электролитов. Понятие об активности ионов, коэффициенте активности, ионной силе раствора.*

Электролиты в растворах и расплавах распадаются на ионы. Процесс распада молекул электролита на ионы называется электролитической диссоциацией.

* Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы
* Слабые электролиты диссоциируют на ионы лишь частично  
  Степень диссоциации: α= N/N0

N – число продиссоциировавших молекул  
N0 – число молекул до диссоциации  
α = 0 ÷ 1

Коэффициент активности зависит от заряда иона и ионной силы раствора и температуры  
Он не зависит от природы ионов  
Предельный закон Дебая-Хюккеля (I<0,01)

**α = 1  
Ионы электростатически взаимодействуют друг с другом, образуя ионные ассоциаты (ионные пары, тройники и т.п.).               a(X) = γ(X)c(X)  
a(X) – активность иона X (эффективная, кажущаяся концентрация), моль/л  
c(X) – молярная концентрация иона X, моль/л  
γ(X) – коэффициент активности иона X



Ионная сил:

*c*(A), *c*(B) – молярные концентрации ионов A, B и т.д., моль/л

*z*(A), *z(*B) – формальные заряды ионов A, B и т.д.

*21. Свойства растворов неэлектролитов. Давление пара над растворами. Закон Рауля. Температура кипения и за ерзания растворов. Осмотическое давление.*

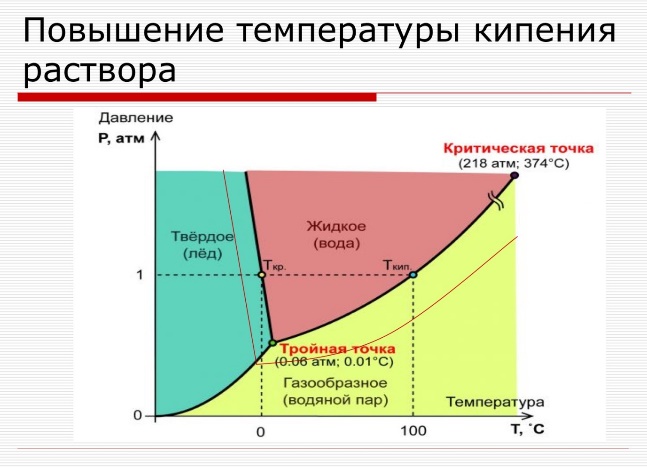
Коллигативные свойства растворов — это свойства, которые при данных условиях не зависят от химической природы растворённого вещества, но зависят лишь от количества частиц растворённого вещества в растворе.

Растворение газов: Закон Генри  
p2 = KHx2  
KH - константа Генри  
p2 – парциальное давление растворённого газа над раствором  
x2 – мольная доля растворённого газа в растворе  
В идеальном растворе KH  = p2\*  
p2\* - давление газа в отсутствие растворителя  
Закон Генри не выполняется для NH3, SO3, HCl

Понижение давления пара: 1 закон Рауля  
Давление насыщенного пара растворителя над раствором, содержащем нелетучее растворённое вещество, прямо пропорционально мольной доле растворителя в данном растворе.

Идеальный бинарный раствор с нелетучим растворённым веществом  
p1 = p1\*x1  
p1 – давление пара растворителя над раствором  
p1\* - давление пара растворителя над чистым растворителем  
x1 – мольная доля растворителя в растворе

x1 = 1 – x2  
x2 – мольная доля растворённого вещества в растворе  
p1 = p1\*x1 = p1\*(1 – x2) = p1\* - p1\*x2  
x2 = (p1\* - p1)/ p1\* = p1/ p1\* - относительное понижение давления пара растворителя над раствором

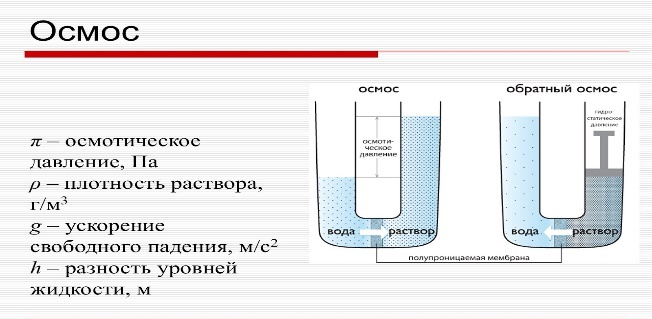


Повышение температуры кипения раствора:

ΔTкипения = Em2  
ΔTкипения = T - T\*  
T\* - температура кипения чистого растворителя  
T – температура кипения раствора  
E – эбуллиоскопическая постоянная, К·кг/моль  
m2 – моляльность растворённого вещества

Понижение температуры замерзания растворов: формула

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)  
T\* - температура кипения чистого растворителя, К  
M1 – молярная масса растворителя, г/моль  
ΔvH1° - молярная стандартная теплота испарения растворителя, Дж/моль  
ΔTзамерзания = Km2  
ΔTзамерзания = T\* - T  
T\* - температура замерзания чистого растворителя  
T – температура замерзания раствора  
K – криоскопическая постоянная, К·кг/моль  
m2 – моляльность растворённого вещества  
Формула

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)  
T\* - температура замерзания чистого растворителя, К  
M1 – молярная масса растворителя, г/моль  
ΔmH1° - молярная стандартная теплота плавления растворителя, Дж/моль  
  


Закон Вант-Гоффа  
π = cRT  
c – молярная концентрация вещества в растворе, моль/м3  
T – температура, К  
R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)

* Осмотическое давление – сила, заставляющая растворитель переходить через полупроницаемую мембрану
* Осмотическое давление – давление, которое создавало бы растворённое вещество в виде идеального газа, занимая тот же объём, что и в растворе
* Осмотическое давление – давление, которое останавливает осмос
* Сосущая сила семян 4,05·107 Па

*22. Равновесия между раствором и осадком малорастворимого электролита. Константа растворимости (Кsp). Условия растворения и образования осадков.*

К обменным реакциям, протекающим в растворе электролитов, относятся реакции осаждения и растворения. Реакции осаждения - это реакции, идущие с выпадением осадков. В этих реакциях устанавливается равновесие между кристаллами малорастворимого в воде сильного электролита и его ионами в растворе. Система, состоящая из насыщенного раствора и осадка, называется гетерогенной (неоднородной) системой.

В насыщенном растворе малорастворимого в воде сильного электролита устанавливается равновесие между кристаллами твердого вещества (осадком) и его ионами, находящимися в растворе. Например,

AgCl(тв)🡪 Ag++Cl-

В этом случае идут два противоположных процесса. Ионы серебра и хлорид-ионы, из которых построены кристаллы хлорида серебра, диполями воды отрывают от поверхности осадка и переходят в раствор в виде гидратированных ионов, которые сталкиваются с поверхностью осадка и осаждаются на нем.

В соответствии с законом действующих масс *константа равновесия* имеет вид

Кsp=[Ag][Cl-]/[AgCl]тв

Выражение, отражающее приведенное равновесие, имеет вид

[Ag][Cl-]=ПРAgCl,

где [Ag+] и [Cl-] равновесные концентрации соответствующих ионов в насыщенном растворе, моль/л; ПРAgCl - произведение растворимости хлорида серебра.

Таким образом, *произведение растворимости* – произведение молярных концентраций катионов и анионов малорастворимого сильного электролита в насыщенном растворе при данной температуре. Величина ПР для каждого малорастворимого соединения постоянна при постоянной температуре и не зависит от концентрации ионов.

В насыщенном растворе малорастворимого соединения произведение концентраций ионов в растворе равно произведению растворимости.

Для этого же соединения, если произведение концентраций его ионов в растворе меньше произведения растворимости, раствор не насыщен. Осадок при этом не образуется. Если произведение концентраций ионов в растворе будет больше произведения растворимости, из раствора будет выпадать осадок.

ПКИ > Ksp – осадок выпадет

ПКИ < Ksp – осадок не выпадает

**Константа растворимости** Ksp(или произведение растворимости ПР) - произведение концентраций ионов в их стехиометрических коэффициентах в насыщенном растворе малорастворимого электролита - есть величина постоянная и зависит лишь от температуры. S= , Кsp=[Ag][Cl-]/[AgCl]тв

*23. Скорость химической реакции. Факторы, определяющие скорость химической реакции.*

Скорость химической реакции – число элементарных актов химического взаимодействия, протекающих в единицу времени в единицу объема (гомогенные) или на единице поверхности (гетерогенные).

Истинная скорость реакции: http://www.nnre.ru/fizika/fizicheskaja_himija_konspekt_lekcii/_131.png  
2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции:

Для гомогенных, гетерогенных реакций:

1) концентрация реагирующих веществ;

2) температура;

3) катализатор;

4) ингибитор.

Только для гетерогенных:

1) скорость подвода реагирующих веществ к поверхности раздела фаз;

2) площадь поверхности.

Главный фактор – природа реагирующих веществ – характер связи между атомами в молекулах реагентов.

*24. Химическое равновесия. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье.*

*Химическое равновесие — состояние химической системы, в котором обратимо протекает химическая реакция, причём скорости прямой обратной реакции равны.*

*Для системы, находящейся в Химическом равновесии, концентрации веществ, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.*

*Свойства химического равновесия*

*T = const – термическое равновесие*

*p = const – механическое равновесие*

*ci = const*

*Динамичность*

*Самопроизвольность смещения системы в состояние равновесия*

*ΔG = 0, G = Gмин.*

*Условие химического равновесия*. Для любого химического процесса при некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются. Две противоположные тенденции уравновешивают друг друга, т. е. DН= TDS. В этом случае соблюдается уравнение:

DrG° = DrH ° - TDrS °  = 0,

которое является термодинамическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие имеет динамический характер. Когда скорость реакции в прямом направлении равна скорости реакции в обратном направлении, наступает состояние химического равновесия. В условиях химического равновесия концентрации исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени называются равновесными концентрациями веществ. В дальнейшем равновесные концентрации будем обозначать символом вещества в квадратных скобках. Например, равновесные концентрации водорода и аммиака будут обозначаться [Н2] и [NH3].

*Константа химического равновесия *



Чем больше константа равновесия, тем «глубже» протекает реакция, т. е. тем больше выход продуктов реакции.

Для гетерогенных химических реакций в выражение константы равновесия, как и в уравнение закона действующих масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно постоянна.

Катализатор не влияет на значение константы равновесия, поскольку он одинаково снижает энергию активации прямой и обратной реакции и поэтому одинаково изменяет их скорости Катализатор лишь ускоряет достижение химического равновесия, но не влияет на количественный выход продуктов реакции.

Принцип Ле Шателье — если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация и др.), то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия.

*25. Ионное произведение воды. Водородные гидроксидный показатели. Буферные растворы, их состав, расчет рН.*

Соотношение между количеством ионов [H+] и [OH-] определяет характер среды:

[H+] =10-7= [OH-] - нейтральная среда

[H+] >10-7> [OH-] - кислая среда

[H+] <10-7< [OH-] - щелочная среда.

 Водородный показатель рН - это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода рН = - lg[H+].

Аналогично рOН = - lg[OH-].

Логарифмируя ионное произведение воды, получаем

pH + pOH = 14

Примеры. Если [H+] = 10-2M, то рН = 2, а [ОH-]= 10-12M.

Если [ОH-] = 10-4M, то [H+]= 10-10M, а рН = 10.

Если рН = 8, то [H+]= 10-8M, а [ОH-] = 10-6M

Если рОН = 5, то рН = 9, а [H+]= 10-9M.

Величина рН характеризует реакцию среды:

рН = 7 нейтральная среда

рН < 7 кислая среда

рН > 7 щелочная среда.

рН раствора можно определить с помощью индикаторов (лакмуса, фенолфталеина., метилоранжа и др.), универсальной индикаторной бумаги или с помощью рН-метра.

Индикатор меняет свою окраску в зависимости от рН раствора в определенном интервале рН: метилоранж в области рН=3,1-4,4; лакмус при рН=5,0-8,0; фенолфталеин в пределах рН=8,0-10,0. Индикатор - это обычно малодиссоциированная кислота или основание, имеющие в нейтральных и ионных формах разные окраски. Так например, лакмус НА - красный, а его анион А- - синий:

НА http://ok-t.ru/studopediaru/baza2/2064462011463.files/image078.gifН+ + А-

Красный 🡪 синий

Буферные растворы (англ. buffer, от buff — смягчать удар) — растворы с определённой устойчивой концентрацией водородных ионов; смесь слабой кислоты и её соли (например, СН3СООН и CH3COONa) или слабого основания и его соли (например, NH3 и NH4Cl).

Величина pH буферного раствора мало изменяется при добавлении небольших количеств сильной кислоты или щёлочи, при разбавлении или концентрировании.

Буферные растворы широко используют вразличных химических исследованиях.

Получение буферных растворов:

* Смешиванием растворов слабой кислоты и её соли или слабого основания и его соли
* Неполной нейтрализацией раствора слабой кислоты раствором щёлочи или раствора слабого основания раствором сильной кислоты

Буферный раствор сохраняет буферные свойства в диапазоне pН (pOH)

pKa – 1 < pH < pKa + 1 или pKb – 1 < pOH < pKb

*26. Химическая связь в комплексных соединениях. Понятие о теории кристаллического поля. Параметр расщепления. Спектрохимический ряд лигандов.*

Теория кристаллического поля

* Механизм образования связей в координационных соединениях объясняется чисто электростатическим взаимодействием между центральным ионом и лигандами.
* Лиганды независимо от их реальной структуры представляются как точечные заряды (иногда — диполи);
* Электронная конфигурация центрального иона (комплексообразователя) рассматривается в рамках квантово-химических представлений;
* Теория кристаллического поля применима для описания химической связи координационных соединениях исключительно d- и f-элементов.
* Представления о расщеплении энергетических уровней иона- комплексообразователя под влиянием лиганда — центральный пункт ТКП.

Расщепеление d-орбиталей комплексообразователя в электрическом поле лигандов в октаэдрических и тетраэдрических комплексах



* 
* Энергия расщепления с увеличением степени окисления комплексообразователя увеличивается
* Энергия расщепления при переходе от 3d- к 4d- и 5d- элементам увеличивается
* При переходе от лигандов сильного поля к лигандам слабого поля энергия расщепления уменьшается

CO > CN– >> NH3 > H2O > F– > HO– > Cl– > Br– > I–

лиганды сильного поля лиганды слабого поля

Прогнозирование распределения электронов на *d*-орбиталях комплексообразователя

*27. Ионизация комплексных соединений в растворах. Константа образования и константа нестойкости. Разрушение комплексных соединений.*

* За счёт ионов внешней сферы КС являются сильными электролитами

K3[Fe(CN)6] = 3K+ + [Fe(CN)6]3-; α = 1

* Координационные единицы являются слабыми электролитами

[Fe(CN)6]3- = Fe3+ + 6CN-; α << 1



Равновесия в водных растворах КС:

Ag+ + 2S2O32- → ←    [Ag(S2O3)2]3-

β0 = β1·β2   
β1, β2 – ступенчатые константы устойчивости (образования) комплекса  
β0 – общая константа устойчивости (образования) комплекса  
  
Обратные константам образования величины K-1 называются константами нестойкости и характеризуют равновесия распада координационных частиц на комплексообразователь и лиганды *K*-1 = 1/β

Они также могут быть ступенчатыми и общими

Устойчивость комплексов:

Свойства комплексообразователя, определяющие прочность координационных связей:

* Электронное строение комплексообразователя
* Заряд иона комплексообразователя (чем больше заряд тем устойчивее комплекс)
* Радиус комплексообразователя (ряд Ирвинга-Вильямса – устойчивость аналогичных комплексов:   
  Mn2+ < Fe2+ < Co2+ < Ni2+ < Cu2+ > Zn2+  
      Радиус ионов:  
  Mn2+ > Fe2+ > Co2+ > Ni2+ < Cu2+ < Zn2+)
* Поляризующее действие и поляризуемость комплексообразователя

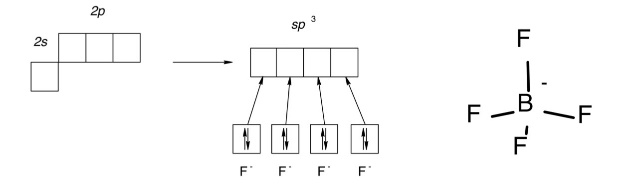
Свойства лигандов, определяющие устойчивость комплексов: Электронная структура; Заряд; Размеры; Поляризуемость; Дентатность; Геометрические характеристики.

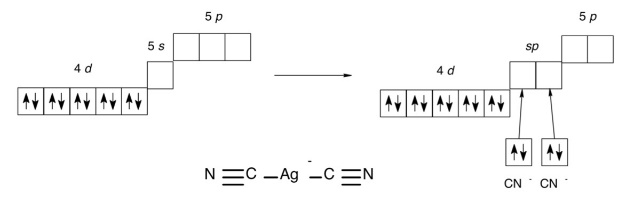
*28. Природа связи в комплексных соединениях по методу валентных связей. Геометрия комплексных ионов. Магнитные свойства.*

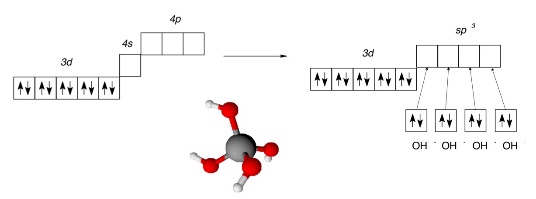
   МВС

* σ-Связь ковалентная двухэлектронная и двухцентровая образуется по донорно-акцепторному механизму.
* Комплексообразователь – донор вакантной орбитали, лиганд – донор неподелённой пары электронов.
* Гибридизация АО комплексообразователя.

Пример 1  
Ион [BF4]- - тетраэдрический  
Степень окисления бора +III  
Электронно-графическая формула валентных электронных оболочек BIII

  
Пример 2  
Ион [Ag(CN)2]- - линейный  
Степень окисления серебра +I  
Электронно-графическая формула валентных электронных оболочек AgI



Пример 3  
Ион [Zn(OH)4]2- - тетраэдрический  
Степень окисления цинка +II  
Электронно-графическая формула валентных электронных оболочек ZnII  
  
Магнитные свойства КС:

* Комплекс парамагнитен - есть неспаренные электроны
* Комплекс диамагнитен - нет неспаренных электронов

Геометрия комплексных ионов:

sp – линейная

sp3 – тетраэдрическая

sp3d2 – октаэдрическая

dsp2 – плоская квадратная

*29. Электродные потенциалы металлов. Фактор, определяющие положение металла в ряду стандартных электродных потенциалов. Уравнение Нернста.*

Стандартные электродные потенциалы металлов указывают на меру окислительно-восстановительной способности металла и его ионов. Металлы в виде простых веществ – восстановители, ионы металлов – окислители.

Чем наиболее отрицателен электродный потенциал, тем выше способность металла посылать ионы в раствор и тем сильнее проявляет себя металл как восстановитель (например, Li, Na, K). И наоборот, чем наиболее положителен потенциал металлического электрода, тем большей окислительной способностью обладают его ионы.

Активные металлы начала ряда, а также щелочные и щелочноземельные вытесняют водород из воды, Например,

2K + 2H2O http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image049.gif 2KOH + H2 http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image628.gif .

Металлы, расположенные между магнием и кадмием, обычно не вытесняют водород из воды. На поверхности этих металлов образуются оксидные пленки, обладающие защитным действием.

Все металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, вытесняют его из растворов кислот с концентрацией (активностью) ионов водорода 1 моль/л. Например,

Zn + HCl http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image049.gif ZnCl2+ H2 http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image628.gif .

Если электродный потенциал металла имеет положительный знак, то металл является окислителем по отношению к водороду и не вытесняет его из растворов кислот с концентрацией ионов водорода 1 моль/л.

Металлы способны вытеснять друг друга из растворов солей. Направление реакции определяется при этом их взаимным положением в ряду напряжений. Например,

Zn + CuSO4http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image049.gif ZnSO4+ Cu.

Чем дальше расположены друг от друга в ряду напряжений два данных металла, тем наибольшую ЭДС будет иметь составленный из них гальванический элемент.

**Уравнение Нернста**

Потенциал металлического электрода зависит от природы металла, концентрации (активности) ионов металла в растворе, температуры.

Если условия отличаются от стандартных, например, если концентрация ионов металла в растворе не равна 1 моль/л, то электродный потенциал металла не является стандартным и его либо определяют экспериментально, либо вычисляют.

При экспериментальном определении составляется гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый, а вторым – стандартный водородный электрод (рис 8.2):

(катод) Pt, H2/2H+ http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image591.gif http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image591.gif http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image591.gif || Men+/Me (анод),

и определяется его электродвижущая сила как разность равновесных потенциалов катода и анода (ЭДС=│Ек−Еа│). Так как потенциал стандартного водородного электрода равен нулю (*Е*o http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image630.gif=0,00 В), то ЭДС элемента будет равна потенциалу измеряемого электрода.

Для вычисления электродного потенциала в нестандартных условиях применяют ***уравнение Нернста****:*

http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image632.gif(8.1)

Так как металл – твердое вещество и вступает в реакцию только с поверхности, его концентрация постоянна и не должна входит в уравнение. Поэтому для вычисления электродных потенциалов металла уравнение Нернста приобретает более простой вид:

http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image634.gif(8.2)

где *Ео* – стандартный электродный потенциал, В; *R*– газовая постоянная, равная 8,314 Вт-с/моль∙К; *Т* − температура, К; *n* − число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; *F*–число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image636.gif – активность ионов металла,моль/л.

При подстановке числовых значений *R*, *F* и стандартной температуры *Т* = 298 К и при переходе к десятичным логарифмам, уравнение Нернста принимает еще более простой вид:

http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image638.gif(8.3)

Уравнение Нернста для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций ( http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image636.gif http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image640.gif [Men+]), имеет вид:

http://konspekta.net/studopediaru/baza18/386174221926.files/image642.gif(8.4)

*30. Окислители и восстановители, часто применяемые в химической практике. Влияние рн, температуры, концентрации реагентов и их природы на протекание ОВР.*

Окислители:

Простые вещества: F2, O3

Вещества с элементами в высших степенях окисления: HNVO3, H2SVIO4, KMnVIIO4, HClVIIO4, K2CrVIO4, K2CrVI2O7, K2FeVIO4, KBiVO3, PbIVO2, SbV2O5, XeVIF6, XeVIO3

Восстановители:

Простые вещества: металлы

Вещества с атомами в низших степенях окисления: Na2S-II, Na2Se-II, KI-I, KBr-I, NaH- I, B2H-I6, Si-IVH4

Вещества с окислительно-восстановительной двойственностью содержат атомы с промежуточными степенями окисления:

Простые вещества: H2, Cl2, Br2, I2, S, P

Сложные вещества: Fe2+, Cu+, Bi3+, NO2-, ClO-, H3PIIIO3, H3PIO2*,* NIIO, SIVO2, N-II2H4 и др.

**Температура**

Температура влияет как на константу равновесия ОВР, так и на их скорость. Как правило, ОВР обладают большим тепловым эффектом, поэтому изменение температуры оказывает значительное влияние на константу равновесия.

Многие ОВР идут при комнатной температуре медленно (например, реакция окисления оксалат-ионов перманганат-ионами), и для их проведения требуется нагревание. Иногда, наоборот, нагревание является нежелательным.

**Посторонние ионы**

Присутствие посторонних индифферентных ионов в растворе приводит:

1. к повышению ионной силы раствора. Если коэффициенты активности окисленной и восстановленной формы при этом изменяются неодинаково, то изменяется и величина ОВ потенциала.

2. посторонние ионы могут оказывать влияние на скорость реакции. Анионы влияют на реакцию между катионами, катионы - на реакцию между анионами.

**Влияние рН**

Ионы H+ могут:

1. сами участвовать в ОВР

2.окисленная или восстановленная форма может протонироваться, образуя новые ОВ пары.

**Образование малорастворимых соединений**

Приводит к уменьшению концентрации окисленной или восстановленной формы и, следовательно, к изменению величины электродного потенциала.

**Комплексообразование**

Окисленная или восстановленная форма либо они обе вместе могут связываться в комплексные соединения с ионами, присутствующими в растворе. Это приводит к изменению величины электродного потенциала.