1.Стехиометрические законы: закон сохранения массы, закон постоянства состава. Их роль в химии и современная трактовка. Газовые законы: закон Авогадро, уравнение Менделеева-Клайперона.

1)*Закон сохранения массы*: масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции (число атомов определённого сорта в исх.веществах и продуктах реакции одинаково).

*Современная трактовка*: сумма массы вещества системы и массы эквивалентно энергии полученной или отданной той же системой (в изолированной системе закон точен).

2)*Закон постоянства состава*: любое химически чистое соединение независимо от способа его получения состоит из одних и тех же хим.элементов, причем отношения их масс постоянны, а относительные числа их атомов выражаются точными числами (для молекулярных веществ).

Каждое химическое соединение имеет вполне определенный и постоянный состав, как следствие отсюда вытекает, что состав хим.соединения не зависит от способа его получения.

Закон не применим к жидким и твердым растворам, т.к. свойства вещества меняются в зависимости от концентрации его составляющих.

Вещества с атомными кристаллическими решётками не подчиняются закону постоянства состава теоретически, хотя на практике закон может выполняться с высокой степенью сближения.

Веществ без примесей не бывает.

Для молекул закон постоянства состава совершенно строг, но тривиален и не нуждается в обсуждении.

3)*Закон Авогадро*: в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (Т и р) содержится равное число молекул (1 моль любого газа при одинаковых условиях занимают одинаковый объем 22,4 л при 0С и р=1атм.)

4)*Объединенный газовый закон* – уравнение Менделеева-Клайперона

2.Периодический закон Д.И. Менделеева. Физическое обоснование периодического закона и его современная формулировка. «Длинная» И «короткая» формы периодической таблицы. Классификация элементов ПС.

1869г – периодическая система

1871г – периодический закон

«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины их атомной массы»

*Соврем.:* свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых или простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов.

*Физический смысл:* заряд ядра, а не атомный вес являются основной хар-кой атома; по мере увеличения положительного заряда ядра происходит периодическое образование сходных электронных систем. Периодическое повторение особенностей в св-вах элементов и форм их соед-ий в молекулах обусловлено периодичностью строения их электронных оболочек

*Периодическая система химических элементов* – графическое отображение периодического закона.

*Короткопериодная форма.* 8 групп. Водород над галогенами; инертные газы в 8 группе; 3 триады Fe, Co, Ni и их аналоги – побочные подгруппы 8 группы; лантаноиды и актиноиды вне таблицы; 7 периодов, заканчивающихся внизу инертным газом

*Длиннопериодная форма.* 18 групп. Деление элементов на s, p, d, f семейства, показывают на какой подуровень поступает очередной электрон следующего элемента. Неметаллы в верхней части

*Классификация элеметов ПС*: неметаллы (галогены, халькогены), металлы (щ, щ-з), инертные газы, лантаноиды, актиноиды, переходные металлы (Fe, Co, Ni…) (4, 5, 6 периоды)

3.Основные понятия термодинамики. Энтальпия системы. Энтальпия химической реакции. Экспериментальное определение энтальпии реакции ( на примере реакции нейтрализации).

*Термодинамика* – наука, изучающая закономерности превращения теплоты, работы и различных форм энергии друг в друга. Химическая термодинамика применяет общие законы термодинамики к химическим процессам.

*Термодинамическая система* – часть вселенной, выделенная с помощью реальных или мысленных границ.

*Внешняя среда* – всё, что находится вне системы.

Система + внешняя среда = вселенная

*Компоненты* – вещества, образующие систему, кол-во которых можно менять независимо друг от друга.

*Фаза* – часть системы, которая отделена от других частей поверхностью раздела; внутри фазы свойства изменяются непрерывно, на поверхности раздела между фазами – скачком.

*Система:* закрытая – обмен энергией.

Открытая – обмен веществом и энергией.

Изолированная – нет обмена.

Гетерогенная – состоит из нескольких фаз

Гомогенная – состоит из одной фазы.

*Свойства системы:* экстенсивные – зависят от размера системы (m, V)

Интенсивные – не зависят (p, T, C)

*Энтальпия* – это полное количество теплоты, которое можно получить от системы во всех возможных химических и физических процессах, протекающих при постоянном давлении.

*Энтальпия процесса* – тепловой эффект процесса, измеренный при постоянном давлении.

Экспериментальное определение энтальпии реакции:

4.Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Способы расчёта энтальпий реакций с использованием закона Гесса (на конкретных примерах)

*Закон Гесса:* энтальпия химического процесса не зависит от пути проведения этого процесса, т.е. числа и вида промежуточных стадий, а определяется исключительно начальным и конечным состоянием системы, т.е. исходными веществами и продуктами реакции.

*Следствия:* 1) если уравнение некоторой реакции можно составить из уравнений других реакций, то энтальпия данной реакции является результатом такой же комбинации энтальпий этих других реакций.

2) энтальпия обратной реакции равна энтальпии прямой реакции, взятой с обратным знаком

Энтальпия реакции определяется как разность энтальпий образования продуктов реакции и энтальпий образования исходных веществ.

5.Энтальпия образования вещества. Стандартное состояние элемента и вещества. Расчет энтальпий реакций по стандартным энтальпиям образования веществ (на конкретном примере).

*Стандартным состоянием* *элемента* выбирают наиболее устойчивое простое вещество, образуемое этим элементом при интересующей нас температуре и р=1 атм.=101325 Па

Например, при температуре 25 С стандартное состояние серы – орторомбическая кристаллическая модификация, α-S, а при t>95,4 C становится моноклинная β- S

*Стандартное состояние вещества* – состояние данного вещества в чистом виде при заданной температуре и давлении 1атм.

Для твердых и жидких веществ – чистое вещество при р=1 атм.

Для газообразных веществ – чистый газ при р=1 атм.

Для растворов – идеальный раствор с С=1 моль/л

*Реакция образования* – реакция, в которых из простых веществ, являющихся стандартным состоянием элементов, получается одно сложное вещество.

Их энтальпии называются энтальпиями образования.

*Стандартная энтальпия образования* – энтальпия реакции образования 1 моль вещества в стандартном состоянии из соответствующих простых веществ в стандартном состоянии.

6.Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы (примеры). Макро- и микросостояния системы. Термодинамическая вероятность и энтропия. Возрастание энтропии как движущая сила самопроизвольного процесса.

*Самопроизвольный процесс* – процесс, который либо с самого начала протекает сам, без «помощи» извне, либо требует для своего начала инициирования, а далее продолжается без внешнего воздействия.

*Самопроизвольный процесс* – процесс, идущий от состояний с низкой термодинамической вероятностью к состояниям с высокой термодинамической вероятностью.

*Несамопроизвольный процесс* – процесс, который не может протекать без постоянной затраты работы извне.

Если прямой процес является самопроизвольным, то обратный – несампроизвольным, и наоборот.

*Макросостояние* – состояние, для которого известны значения таких макроскопических параметров системы, как t, p, состав, полная энергия и т.д.

*Микросостояние* – состояние, для которого полностью известно, что происходит с каждой частицей, имеющейся в системе.

*W – термодинамическая вероятность* – число способов (микросостояний), которыми может быть реализовано данное макросостояние.

Вероятность обнаружить систему в определенном макросостоянии определяется числом образующих его микросостояний.

Самопроизвольные процессы идут с возрастанием энтропии.

*Второй закон термодинамики:* условием самопроизвольности процесса в изолированной системе является возрастание энтропии.

*Энтропия* – мера беспорядка в системе

S↑: при нагревании (p=const)

При фазовых переходах

При образовании газа или увеличении числа моль газообразных веществ

При растворении вещества (кроме газа)

7.Энтропия вещества. Зависимость энтропии вещества от t, V, агрегатного состояния. Энтропия образования вещества.

*Энтропия* – абсолютная величина (приведена в таблицах). Значение энтропии 1 моля вещества в его стандартном состоянии называется стандартной энтропией S [Дж/моль\*К]

S растет при растворении твердого вещества

S газа падает при растворении

S тем больше, чем сложнее химический состав соединения.

S тем больше, чем больше молекулярная масса

S растет при повышении температуры

S тем больше, чем больше объём.

*Энтропия образования вещества* – энтропия реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ, являющихся стандартными состояниями элементов

8.Энтропия химической реакции. Процессы, сопровождающиеся увеличением и уменьшением энтропии (примеры). Расчет энтропии химической реакции (на конкретном примере)

*Энтропия химической реакции* – разность энтропий образования продуктов реакции и исходных веществ

S растет при растворении твердого вещества

S газа падает при растворении

S тем больше, чем сложнее химический состав соединения.

S тем больше, чем больше молекулярная масса

S растет при повышении температуры

S тем больше, чем больше объём.

9.Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования вещества. Стандартная энергия Гиббса химической реакции. Расчет стандартной энергии Гиббса химической реакции (на конкретном примере)

Энергия Гиббса образования простого вещества, являющегося стандартным состоянием элемента, принимается равной 0 при любой температуре.

*Стандартная энергия Гиббса образования вещества ( )* – это изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль вещества в его стандартном состоянии из составляющих его простых веществ, являющихся стандартными состояниями соответствующих элементов.

10.Зависимость энергии Гиббса химической реакции от температуры. (энтальпийный и энтропийный факторы процесса). Энергия Гиббса и самопроизвольность процесса.

Иногда один из факторов полностью преобладает над другим.

*Энтальпийный фактор* – определяющий для процессов, протекающих в твердой фазе, т.к. S обычно мала.

*Энтропийный фактор* преобладает когда S очень велика из-за образования большого количества газов или растворов.

Условия самопроизвольности и несамопроизвольности протекания процессов

11.Термодинамическая активность вещества. Расчет энергии Гиббса образования вещества с учетом его термодинамической активности. Какие выводы можно сделать по закону и величине G и G

*Термодинамическая активность* – это величина, характеризующая отклонение термодинамических свойств в конкретной системе от его свойств в стандартном состоянии.

* Безразмерна
* Активность вещества в стандартном состоянии равна 1
* Активность газа равна его парциальному давлению (атм)
* Активность растворенных веществ или ионов ~С (моль/л)
1. ∆G<0 – реакция самопроизвольна.
2. ∆G зависит от активности всех участников реакции
3. При равновесии ∆G=0
4. ∆G<0, значит можно получить полезную работу

∆G>0, значит необходимо затратить работу

12.Химическое равновесие. Условия химического равновесия. Константа равновесия химической реакции. Термодинамический вывод констант равновесия.

*Химическое равновесие* – состояние, не изменяющееся во времени, в котором реакционная смесь содержит как исходные вещества, так и продукты реакции.

Условия химического равновесия:

1. В системе должны протекать, причем с достаточно большой скоростью, как прямой, так и обратный процессы, т.е. неизменность состояния системы во времени должна быть результатом равенства скоростей прямого и обратного процесса, а не их отсутствия.
2. Система должна быть закрытой или изолированной, т.е. вещество не должно уходить во внешнюю среду или поступать оттуда в систему
3. Неизменность во времени должна поддерживаться без какого-либо внешнего воздействия на систему
4. Состояние системы должно быть одинаковым при подходе к нему как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов.
5. При изменении внешних условий (t, p, активностей участников)

*Константа равновесия* – отношение произведения активностей продуктов реакции к произведению активностей исходных веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

13.Скорость химической реакции. Средняя и истинная скорость. Методы экспериментального определения скорости химических реакций. (конкретный пример). Простые и сложные реакции. Особенности гетерогенных процессов.

*Скорость химической реакции* – основная кинетическая характеристика, показывающая изменение концентрации вещества в единицу времени (для гомогенной реакции):

*Скорость реакции* – изменение количества вещества в единице объема, в единицу времени, рассчитанное на единицу его стехиометрического коэффициента

*Скорость гетерогенной реакции* – изменение количества вещества в единицу времени на единицу поверхности

*Средняя скорость* – скорость реакции за промежуток времени ∆T

*Истинная скорость* – скорость реакции за бесконечно малый промежуток времени ∆T, равная отношению бесконечно малого приращении функции С к бесконечно малому приращению аргумента Т – это производная функции по данному аргументу, следовательно истинная скорость – производная концентрации вещества по времени.

*Гетерогенная реакция*: подвод реагентов к границе раздела; химическая реакция (кинетическое уравнение), отвод продуктов реакции.

*Скорость зависит от*: природы реагентов, концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора.

*Простые (элементарные) реакции* – это реакции, протекающие как непосредственно превращение исходных веществ в продукты реакции, без образования каких-либо промежуточных веществ. Для таких реакций порядок совпадает со стехиометрическими коэффициентами.

*Сложные реакции* – это реакции, включающие в себя несколько промежуточных стадий

14.Зависимость скорости химической реакции от концентрации. Основной закон химической кинетики. Кинетическое уравнение и порядок реакции. Экспериментальное определение порядка реакции (конкретный пример)

*Основной закон химической кинетики (закон действующих масс):* скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, называемых порядками реакции по соответствующим веществам.

*Кинетическое уравнение* – математическое выражение основного закона химической кинетики.

Порядок реакции определяется экспериментально

*Общий порядок реакции* – сумма всех показателей степеней при концентрациях реагентов

Метод изолирования Оствальда

15.Влияние температуры на скорость химической реакции. Причины влияния. Уравнение Аррениуса. Энергетический профиль реакции. Экспериментальное определение энергии активации химической реакции (конкретный пример)

Скорость большинства химических реакций возрастает с повышением температуры, т.к. увеличивается число активных молекул (имеющих достаточную энергию для того, чтобы вступить в реакцию)

*Уравнение Аррениуса:*

*Еа – энергия активации –* это минимальная избыточная энергия, которую необходимо иметь реагирующим молекулам для того, чтобы они могли вступить в химическую реакцию.

16.Катализ. Влияние катализатора на скорость химической реакции. Причины влияния. Гомогенный и гетерогенный катали. Автокатализ. Ферментативный катализ. Примеры практического использования катализаторов для изменения скорости реакции. Ингибирование реакции.

*Катализ* – это явление ускорения химических реакций под действием малых количеств веществ (катализаторов), которые сами в процессе реакции не расходуются и после ее окончания остаются неизменными.

Реакция с катализатором идет с существенно меньшими энергетическими затратами, поэтому каталитическая реакция идет существенно быстрее при той же температуре. В данном примере энергия переходного состояния больше энергии переходного состояния [ ], и именно она определяет энергию активации и скорость протекания каталитической реакции в целом.

*Гомогенный катализ* – катализатор и участники реакции находятся в одной фазе. (кислоты, основания, растворы солей)

*Гетерогенный катализ* – катализатор и участник реакции находятся в разных фазах и разделены поверхностью раздела (Металл, оксиды)

*Автокаталитическая реакция* – реакция, ускоряющаяся под действием образующихся в процессе реакций веществ

*Ферменты (биокатализаторы)* – ускоряют химические процессы, протекающие в живых организмах.

*Активный центр* – место, где протекает биокатализ (несколько аминокислотных остатков).

Ферменты очень специфичны.

*Ингибиторы* – вещества, понижающие скорость химической реакции.

Ингибирование не связано с повышением Еа.

Разрушает или связывает активные частицы, являющиеся промежуточными веществами (например, свободные радикалы)

*Применение катализаторов:*

* Гидрирование растительного масла – маргарин
* Получение пластмасс
* Переработка нефти

17.Обратимые химические реакции. Скорость обратимых химических реакций. Кинетическое описание химического равновесия. Связь константы равновесия обратимой реакции с константами скоростей прямого и обратного процессов.

*Обратимые реакции* – протекающие одновременно в двух противоположных направлениях (прямом и обратном)

По ходу процесса скорость прямой реакции постепенно убывает из-за расходования исходных веществ, в то время, как скорость обратной возрастает благодаря накоплению продуктов.

При равенстве скоростей прямой и обратной реакций концентрации участников перестают меняться, и устанавливается равновесие.

Кинетическим условием химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакции.

*Константа равновесия* - отношения произведения равновесных концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам к произведению концентраций исходных веществ, также в степенях их стехиометрических коэффициентов. Является постоянной для данной температуры величиной.

Скорость обратимой реакции определяется как разность скоростей прямой и обратной реакции.

*Принцип независимости:* если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному закону химической кинетики и протекает независимо от других реакций.

18.Смещение химического равновесия при изменении внешних условий. Принцип Ле-Шателье. Термодинамическая и кинетическая трактовка.

*Смещение химического равновесия* – это изменение относительных количеств участников реакции (реагентов и продуктов), вызванное действием внешних условий (t, C)

*Принцип Ле-Шателье:* если на систему, находящуюся в равновесии оказывается внешнее воздействие, смещающее это равновесие, то данное равновесие смещается в сторону, ослабляющую это воздействие до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равным оказываемому воздействию.

*Термодинамическая трактовка:*

1. Изменение исходных активностей (концентраций) реагентов и продуктов реакции.
* Не изменяет константу равновесия, т.к. ∆G не зависит от исходных активностей (С) участников реакции, а значит, от них не зависит константа равновесия
* Изменяет равновесные а(С) реагентов и продуктов, поэтому равновесие смещается.
1. Изменение температуры реакции
* Изменяет константу равновесия, т.к. ∆G зависит от t
* Изменяет равновесные а(С) реагентов и продуктов реакции.
1. Участие катализатора
* Не изменяет константу равновесия реакции
* Не изменяет а(С) реагентов и продуктов реакции

*Кинетическая трактовка:*

1. Изменение а(С)
* не изменяет константу равновесия, т.к. константа прямой и обратной реакции не зависят от изменения а(С)
* изменяет равновесные а(С) реагентов и продуктов реакции.
1. Изменение температуры
* Изменяет константу равновесия, т.к. константа прямой и обратной реакции зависят от температуры
* Изменяет равновесные а(С) продуктов и реагентов

Константа равновесия экзотермической реакции при повышении температуры уменьшается.

Участие катализатора не смещает химическое равновесие.

19.Фазовые равновесия. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (на примере йода и воды)

*Фазовые равновесия* – равновесия, возникающие при взаимном превращении различных фаз вещества; плавлении, кипении, сублимации, изменении кристаллической структуры и т.д..

Сведения о фазовых равновесиях вещества отражаются на диаграммах состояния

*Однофазная область* – область, в пределах которой устойчива определенная фаза данного вещества (2 степени свободы)

*Двухфазные состояния* однокомпонентных систем имеют одну степень свободы.

*Тройная точка* – точка соприкосновения трех однофазных областей (не имеет степеней свобод)

*Правило фаз:*

20.Растворы: твердые, жидкие, газообразные. Общие закономерности образования растворов. Способы выражения их состава. Растворимость. Насыщенные и перенасыщенные растворы. Влияние температуры и давления на растворимость веществ.

*Раствор* – однофазная гомогенная система переменного состава из двух или более компонентов.

* Твердые
* Газообразные
* Жидкие

*Общие закономерности образования растворов:*

1. Разрушение структуры чистого растворяемого вещества с образованием частиц, в виде которых оно находится в растворе (молекул или ионов)
2. Образование раствора при взаимодействии этих частиц с растворителем. Частицы растворенного вещества образуют соединения с молекулами растворителя, которые носят общее название сольватов (гидратов). Поэтому вторая стадия называется сольватацией (гидратацией)

*Растворимость компонентов:*

*Растворимость* – максимальное количество вещества, которое может растворяться при заданной температуре.

*Влияние температуры на растворимость веществ:*

* Растворение большинства газообразных веществ в воде уменьшается при росте температуры, т.к. это процесс экзотермический
* Чаще всего растворение твердых веществ сопровождается поглощением теплоты, т.е. при росте температуры растворимость растет

*Влияние давления на растворимость веществ:*

*Закон Рауля:* над всеми жидкими растворами давление насыщенного пары растворителя меньше, чем под соответствующими чистыми растворителями. Относительно давление пара растворителя над идеальным раствором равно мольной доле растворенного вещества

21.Коллигативные свойства растворов. Осмос, причина его возникновения, осмотическое давление. Биологическая роль осмоса. Диализ.

*Коллигативные свойства растворов* – это свойства, зависящие от природы растворителя и числа частиц растворенность вещества, но почти не зависящие от природы последнего.

1. Понижение давления пара растворителя над раствором
2. Понижение температуры при кристаллизации раствора
3. Повышение температуры кипения раствора
4. Возникновение осмотического давления

Если раствор и растворитель или два раствора разделить полупроницаемой мембраной (проницаемость для молекул растворителя), то растворитель может самопроизвольно переходить через нее из разбавленного раствора или чистого растворителя в более концентрированный раствор. Это явление называется *осмосом.*

Осмотическое давление и осмос играют важную роль в биологических процессах.

* Мембрана эритроцита пропускает воду, кислород и некоторые вещества.
* Участвует в переносе питательных веществ в клетках растений

*Диализ* – это разделение растворенных веществ с разными молекулярными массами с помощью полупроницаемых мембран.

22.Образование растворов электролитов. Электролитическая диссоциация. Энтальпии гидратации ионов. Сильные и слабые электролиты.

Образование растворов электролитов.

1. Разрушение структуры исходного вещества с образованием свободных ионов в газовой фазе.

Кристаллогидраты образованы гидратированными ионами

Чем ниже полярность растворителя, тем меньше его способность гидратировать ионы.

*Электролитическая диссоциация* – процесс распада электролита на ионы при растворении его в полярном растворителе или при плавлении

*Электролиты* – проводят электрический ток за счет движения ионов.

*Слабые электролиты* – степень диссоциации крайне мала.

В растворах слабых электролитов диссоциация практически полностью обратима, в них присутствует как ионы, так и молекулы растворенного вещества

*Сильные* - полностью распадаются на ионы.

23.Равновесие диссоциации у растворов слабых электролитов. Степень диссоциации и константа диссоциации слабого электролита. Влияние концентрации и температуры на степень диссоциации слабого электролита.

Равновесие, устанавливающееся при диссоциации слабого электролита, описывается *константой диссоциации.*

*Степень диссоциации ( )* – количественная характеристика процесса диссоциации в растворе определенной концентрации.

Соотношение между константой диссоциации и степенью диссоциации слабого электролита:

При степени диссоциации много меньше 1, можно принять, что

Равновесие диссоциации подчиняется принципу Ле-Шателье.

Повышение концентрации исходного вещества смещает равновесие в сторону продуктов.

Влияние температуры на равновесие (степень) диссоциации слабого электролита определяется энтальпией этого процесса (у большинства ∆Н мала) поэтому константа диссоциации и степень диссоциации слабо зависят от температуры.

24.Сильные электролиты (примеры). Ионная сила. Активность ионов в растворах сильных электролитов. Коэффициент активности.

*Сильные электролиты* – их диссоциация носит необратимый характер, в растворах они почти полностью распадаются на ионы.

В растворах сильных электролитов из-за их полной диссоциации концентрация ионов существенно больше, чем в растворах слабых. Поэтому ионы заметно влияют друг на друга.

Чтобы это учесть, вводят *коэффициент активности* (зависит от природы растворенного вещества, от ионной силы раствора)

*Ионная сила раствора* – характеристика, определяющая коэффициент активности

Если ионная сила раствора много меньше 0,01, то можно воспользоваться *уравнением Дебая-Хюккеля*

В растворах с ионной силой >>0,01 активности зависят не только от ионной силы, но и от свойств ионов (табулированы)

В обычных расчетах отличием а от С пренебрегают

25.Теория кислот и основания Бренстеда и Лоури.

Протолитические равновесия (на примере процессов диссоциации и нейтрализации кислот и оснований). Теория кислот и оснований Льюиса.

*Протолитическая теория Бренстеда и Лоури.*

Всякая частица (молекула или ион), поставляющая протон, является кислотой, а всякая частица, присоединяющая протон – *основанием.* Частицы, способные как отдавать, так и принимать протон, называются *амфолитами.*

Каждой кислоте отвечает сопряженное с ней основание, которое образуется при потере кислотой протона и наоборот.

Кислота сильная, если легко отдает протон, основание сильное, если прочно его удерживает.

В сопряженной паре 1 сильный, 1 слабый

*Протолитические реакции* – это реакции, сопровождающиеся переносом протона от кислоты к основанию

кислота1 + основание2 = основание1 + кислота2

*На примере реакции диссоциации:*

*На примере реакции нейтрализации:*

*Теория Льюиса:* кислоты – вещества, которые при образовании ковалентной связи принимают паре электронов, а основания отдают паре электронов

26.Ионное произведение воды. Влияние температуры на ионное произведение воды. Водородный показатель РН

При стандартных условиях равновесие смещено влево, активности можно считать равными концентрациям

Ионное произведение воды зависит от температуры (но не зависит от концентрации в растворе). Зависимость определяется энтальпией реакции , т.е. в соответствии с принципом Ле-Шателье при повышении температуры равновесие смещается вправо и константа воды растет и наоборот

Концентрация ионов Н в водных растворах может меняться от 10 моль/л до 10-15 моль/л. Для удобства вычислений их заменяют на водородный показатель РН

*рН* – отрицательный десятичный логарифм активности Н+ в растворе

Если прологарифмировать выражение для ионного произведения воды, получим:

27.Гидролиз как пример протолитического равновесия. Гидролиз катиона и аниона (примеры). Полный (необратимый) гидролиз.

*Гидролиз* – это реакция взаимодействия ионов соли с водой.

В рамках теории Бредстеда-Лоури гидролиз протолитическое равновесие меду активностями сопряженных пар(ионом соли и водой).

*Гидролиз является процессом обратным нейтрализации*

Т.к. реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием сводится к , то обратный процесс – это диссоциация воды

Конц. Определяется ионным произведением воды при этой температуре, т.е. соли сильных кислот и сильных оснований гидролизу не подвергаются

*Гидролиз аниона* (соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием)

*Анион слабой кислоты* – основание по Б-Л (сильное) – способны конкурировать с водой за протон

*Гидролиз катиона* (соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой)

*Катион слабого основания* – кислота по Б-Л (сильная)

1. Способны отдавать свой протон молекулам воды
2. Способны отдавать протон молекулы гидратной оболочки молекулам растворителя

т.к. это маленькие ионы с большим зарядом, они прочно удерживают молекулы воды в гидратированной оболочке и между катионами Ме и протонами молекул воды возникают силы отталкивания.

*Гидролиз катиона и аниона* (соли образованы слабым основанием и слабой кислотой)

*Необратимый гидролиз* (слабая кислота и слабое основание (летучее, нерастворимое))

28.Константа гидролиза и ее связь с константами диссоциации кислот и оснований, образующих соль. Степень гидролиза. Зависимость степени гидролиза от концентрации соли и температуры

Для гидролиза можно записать константу равновесия, называемую *константой гидролиза*

Для *ступенчатого гидролиза*

Аналогично для гидролиза *по катиону*

*Степень гидролиза* – количественная характеристика гидролиза – отношение количества гидратированных ионов к общему количеству ионов данного типа в растворе.

*Зависимость степени гидролиза от температуры:*

Т.к. реакция эндотермическая, то по принципу Ле-Шателье при повышении температуры равновесие смещается в сторону продуктов реакции, т.е. константа гидролиза растет, степень гидролиза растет

29.Буферные системы. Расчет рН буферной системы (на

примере ацетатного буфера). Механизм действия ацетатного буфера.

*Буферные растворы* – растворы, рН которых лишь незначительно изменяется при разбавлении или при добавлении к ним сравнительно больших количеств сильной кислоты (основания).

* Слабая кислота и ее соль
* Слабое основание и его соль
* 2 раствора солей многоосновной кислоты, анионы которых содержат разное количество атомов Н

рН буферного раствора можно рассчитать, зная С составляющих веществ

СН3СООН – слабый электролит, и еще равновесие смещает ионы СН3СОО- из соли, то можно пренебречь концентрацией Н+

*Механизм действия:* рН остается постоянным при разбавлении, т.к. отношение концентрации кислоты к концентрации соли не меняется.

При введении в 1л ацетатного буфера (1 моль кислоты, 1 моль соли) 0,1 моль NaOH: OH- свяжут часть Н+, образующихся при диссоциации кислоты

При введении в 1л буферного раствора 0,1 моль HCl, образующиеся при ее диссоциации ионы Н+ свяжется с СН3СОО- в молекулы уксусной кислоты, в результате ее концентрация повысится на 0,1 моль/л, тогда

*Буферная емкость буферного раствора* - количество кислоты или щелочи, вызывающее изменение рН 1л буфера на единицу

30.Буферные системы. Расчет рН буферной системы (на примере аммиачного буфера). Биологические буферные системы.

*Биологические буферные системы:* благодаря различным буферным системам поддерживается постоянство значения [H+] и [OH-] во внутри- и внеклеточных жидкостях живых организмов, почвах, природных водах. Значение рН плазмы крови равно 7,4, обеспечивается гидрокарбонатной и фосфатной буферными системами, а также буферным действием находящихся в крови белков.

31.Равновесие «осадок-раствор». Произведение растворимости. Условие выпадения и растворения осадка. Образование коллоидных систем малорастворимыми веществами.

В насыщенных растворах сильных электролитов между твердой фазой и ионами устанавливается равновесие

Если электролит малорастворим, то ионная сила стремится к нулю, а коэффициент активности к единице, поэтому а=С и получаем константу, называемую произведение растворимости

*ПР малорастворимого электролита* – это произведение концентрация ионов, образующих данный электролит, в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам. ПР постоянно для данного давления и температуры

*Условие выпадения осадка:*

*Коллоидные системы*

Если при проведении реакции образуется малорастворимое вещество, то оно выделяется из растворов виде второй фазы, образующих при определенных условиях взвесь; устойчивость такой коллоидной системы обусловлена тем, что частицы дисперсной фазы имеют одноименный заряды и поэтому отталкиваются друг от друга

32.ОВР (примеры). Важнейшие окислители и восстановители. Продукты восстановления перманганата калия и бихромата калия в зависимости от рН среды растворов

*ОВР* – реакция обмена электронами между атомами, молекулами, ионами

При образовании веществ с ковалентными связями, передачи электронов не происходит и ионы не возникают, однако электронная плотность в молекуле смещается в сторону более электроотрицательного атома. В этих случаях для того, чтобы написать полуреакции, соответствующие процессам окисления и восстановления, используют понятие степени окисления

В реакциях перенос электронов может сопровождаться переносом атомов

Важнейшие окислители и восстановители:

33.Электродный потенциал. Его возникновение и измерение в гальваническом элементе. Электроды сравнения: водородный электрод, хлорсеребряный электрод. Стандартный электродный потенциал. Ряд стандартных электродных потенциалов.

Возможность протекания любого процесса, в том числе и ОВР, связана с ∆G. Она определяет величину максимально возможной полезной работы. Для ОВР она определяется экспериментально в гальваническом элементе.

Пространственное разделение процессов позволяет представлять ∆E в виде разности собственных характеристик полуреакций, составляющих ОВР – их электродных потенциалов.

Накопление электрического заряда на пластинке затрудняет переход ионов и через какое-то время устанавливается равновесие на границе раздела фаз.

Величина возникшего потенциала зависит от температуры, металла, концентрации иона. Ее определяет относительно электрода сравнения.

*Стандартный водородный электрод:*

*Хлорсеребряный электрод:* проволочка из серебра, покрытая AgCl и погруженная в насыщенный раствор KCl.

Если измерен потенциал электрода относительно хлорсеребряного, то для вычисления его потенциала относительно водородного электрода нужно прибавить 0,201В.

*Определение электродного потенциала.*

*Электродный потенциал реакции* - это разность потенциалов гальванического элемента, состоящего из исследуемого и стандартного водородного электродов. Он называется стандартными, если активности всех участников равны 1, Т=298К

При табулировании Е записывают в виде процесса восстановления, т.е. если на Ме электроде идет восстановление, то Е>0, окисление, то E<0

Металлы расположены в порядке возрастания их Е. Металлы, имеющие большие отрицательные значения Е являются сильными восстановителями, т.е. легко отдают электроны

Для реакций, в которых свободный металл не принимает участия

*Е* – это разность электродных потенциалов в гальваническом элементе (стандартный водородный электрод и электрод, на котором протекает процесс с участием только ионов или молекул и ионов

34.Зависимость электродного потенциала от условий проведения реакций. Уравнение Нернста.

Стандартные электродные потенциалы соответствуют активностям всех участников полуреакции, равным единице. При изменении активностей электродные потенциалы также меняются

*Уравнение Нернста* – выражение, задающее зависимость Е от активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции

Если подставить R и F и перейти к десятичному логарифму и концентрациям, то получим

35.Направление протекания ОВР. Вычисление ∆E и ∆Е (на конкретном примере). Константа равновесия ОВР.

Значения Е полуреакций используются для расчета ∆Е ОВР и определения направления их протекания.

∆Е>0 прямая реакция самопроизвольна, ∆Е<0 обратный процесс самопроизволен

Если вещества не в стандартном состоянии, то ∆Еок. и ∆Евос. находят по уравнению Нернста

*Расчет константы равновесия ОВР:*

1.

2.

36.Электролиз. Химические источники тока. Современные гальванические элементы. Топливный элемент.

*Электролиз* – это ОВР, происходящая при прохождении через электролит электрического тока. Его проводят в электролизерах.

*Электроды:* металл, графит

*Диафрагма* – пористая перегородка, проницаемая для ионов (разделение жидких и газообразных продуктов)

Напряжение, прилагаемое к электродам должно быть равно ∆Е реакции, протекающих на катоде и аноде

*Химические источники тока*

При раздельном протеканиии процессов OX-Red, энергия ОВР может быть превращена в электрическую работу.

Требования к реакциям, протекающим в химических источниках тока:

1. ∆Е должна быть большой и не изменяться во время работы
2. Реагирующие вещества не должны взаимодействовать друг с другом слишком быстро
3. Побочные химические реакции должны быть сведены к минимуму
4. Удобство выбранной реакции для технической реализации

*Примеры:*

1. Элемент Даниеля (Zn и Cu пластинки, помещённые в растворы ZnSO4 и CuSO4)
2. Серебряно-цинковый элемент (окислитель – Ag2O; восстановитель – Zn; электролит – р-р KOH)
3. Аккумуляторы – a)свинцовый

 б)железно-никелевый

1. Топливный элемент (восстановитель и окислитель непрерывно поступают к катоду и аноду в процессе работы. Электролит – KOH)

37.Квантовое описание строения атома. Атомные орбитали и квантовые числа. Графическое представление атомных орбиталей. Порядок заполнения атомных орбиталей в многоэлектронных атомах.

*Теории:* планетарная (Резерфорда), количественная (Бора), квантовая теория

*Принципы:*

1. Электрон в макросистеме (атоме) должен находиться в одном из т.н. стандартных состояний, каждое из которых характеризуется строго определенной энергией. Стационарное состояние с наименьшей возможной энергией называется основным, все остальные – возбужденными. При переходе из одного состояния в другое, его энергии изменяется скачкообразно, т.е. порциями определенной величины, которые называются квантами
2. Точно измерение характеристик микрочастицы невозможно – состояние неопределенности.
3. Переход электрона из одной области пространства в другую происходит как будто он движется по всем возможным путям. Вероятностное описание поведения электрона позволяет определить, где вероятность обнаружения больше, а где меньше. Зная волновую функцию электрона ᴪ (x, y, z) можно рассчитать эту вероятность, используя волновое уравнение Шрёдингера

*Атомные орбитали (АО).* При решении уравнения Шрёдингера получаем ᴪ в виде функций, называемых атомными орбиталями. Про электрон, поведение которого описывается как-либо (функция или АО), говорят, что он занимает эту АО или находится на ней.

1. Главное квантовое число n входит в выражение для расчёта энергии электрона. Все АО с одинаковым значением имеют одинаковую Е. Совокупность АО с одинаковой энергией – энергетический уровень.
2. Орбитальное квантовое число определяет тип пространственного распределения волновой функции. На каждом энергетическом уровне оно может быть от 0 до n-1.
3. Магнитное квантовое число

*Графическое представление атомных орбиталей*

*Граничные поверхности* – для их построения берут совокупность точек, в котором ᴪ принимает некоторое значение, соединив эти точки получают замкнутую поверхность

*Многоэлектронные атомы и порядок распределения электронов по орбиталям*

Энергия АО многоэлектронного атома зависит от n (главного квантового числа) и от l (орбитального квантового числа), поэтому энергетический уровень распадается на подуровни

Распределение электронов представляют с помощью энергетических диаграмм. За нуль отсчета принимают энергию свободного электрона (находящегося на бесконечном удалении от ядра). Электроны, занимающие уровни с наибольшей энергией называются внешними.

*Принцип наименьшей энергии:* электроны распределяются по орбиталям так, чтобы энергия атома была минимально возможной.

*Принцип Паули:* в атоме не может быть более двух электронов, состояние которых описывается одной и той же волновой функцией f ᴪ, или, имеющих 3 одинаковых квантовых числа. При этом два электрона, занимающих одну АО, должны отличаться друг от друга направлением магнитных моментов, т.е. спином

*Правило Хунда:* электроны распадаются на орбиталях так, чтобы их суммарный спин был максимальный.

38.Энергетические диаграммы многоэлектронных атомов и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Свойства атомов: радиус атома, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

*Радиус атома:* при движении по периоду слева направо радиус атома падает (т.к. заряд растет, а число энергетических уровней постоянно). При движении по группе сверху вниз у s и p растет; у d-элементов от 4-го к 5-ому растет, от 5-го к 6-му падает или постоянно (лантаноидное сжатие)

*Энергия ионизации* – необходимая энергия для отрыва электрона от атома (I – первый потенциал ионизации)

В группах сверху вниз у s и p убывает, у d возрастает

*Сродство к электрону (А)* - энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к атому.

В группах сверху вниз сродство к электрону падает, не монотонно

*Электроотрицательность* – суммарная характеристика, которая определяет способность атома сохранять свои и присоединять чужие электроны

39.Образование химической связи, ее характеристики, энергия, длина, полярность. Перекрывание атомных орбиталей с образование связей. Описание ковалентной химической связи методом МО

Химическая связь между атомами обусловлена взаимным притяжением электронов и атомных ядер, т.е. имеет электростатическую природу (ковалентная, ионная, металлическая)

*Причиной* образования химической связи является усиление электростатического притяжения электронов к атомным ядрам из-за перераспределения электронной плотности.

*Энергия химической связи* – это энергия, выделяющаяся при образовании молекулы из отдельных атомов или, что то же самое, затрачиваемой при расщеплении на атомы (Дж/моль)

*Длина химической связи* – это расстояние между ядрами соединившихся друг с другом атомов, соответствующее наименьшей энергии молекулы.

*Полярность* – тем больше, чем больше разность в электроотрицательности элементов (дипольный момент), но не всегда.

Состояние электрона молекулы описывается волновой функцией, описывающей взаимодействия всех электронов и всех атомных ядер в молекуле. Эта функция называется МО. Она образуется линейной комбинацией АО (МО – ЛКАО)

*Описание ковалентной химической связи методом молекулярных орбиталей.*

Метод МО рассматривает молекулу к единое целое, а не как совокупность соединенных друг с другом атомов. МО можно представить в виде линейных комбинаций АО.

При образовании молекулы должно возникнуть две МО, являющихся их линейными комбинациями – суммой и разностью АО.

Если энергия МО ᴪ окажется меньше энергий исходных АО на некоторую величину ∆Е, то эта орбиталь *связывающая*. Если энергия МО ᴪ больше энергии АО на ту же величину ∆Е, то эта орбиталь *разрыхляющая.* Энергия связывающих орбиталей всегда ниже, чем самая низкая из энергий взаимодействующих АО, а энергия разрыхляющей – выше, чем наиболее высокая из них

Химическая связь образуется, если число электронов на связывающих МО больше числа электронов на разрыхляющей МО

В двухатомных гетероядерных молекулах коэффициенты не равны друг другу. Основной вклад в связывающие МО дает та АО, энергия которых ниже и наоборот.

АО практически не взаимодействуют друг с другом, если их энергия отличается > чем на 20В