

Министерство образования Российской Федерации

---

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,  
МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

---

ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ ПО  
ОСНОВНЫМ РАЗДЕЛАМ КУРСА ХИМИИ

Учебное пособие

Санкт–Петербург

2005

УДК 546(075.8); 541.1(07)

*Новиков А.Ф., Успенская М.В., Шконда С.Э.* **Типовые задачи и их решение по основным разделам курса химии/** Учеб. пособие. - СПб: СПбГУИТМО, 2005. - 100 с.

Пособие соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Химия», содержит общие указания для студентов по изучению избранных разделов курса, примеры решения типовых задач и задания для самоподготовки и тестирования. Пособие содержит также необходимый справочный материал. Ряд задач снабжен ответами.

© Санкт-Петербургский государственный университет  
информационных технологий, механики и оптики, 2005

© А.Ф. Новиков, М.В. Успенская, С.Э. Шконда, 2005

**СОДЕРЖАНИЕ**

	Стр.
Общие указания и рекомендации по изучению дисциплины.....	4
Основные понятия и законы химии .....	5
Строение и свойства атомов .....	13
Строение и свойства молекул.....	23
Строение и свойства вещества в конденсированном состоянии.....	35
Общие закономерности протекания химических процессов.....	41
Растворы и другие дисперсные системы.....	61
Электрохимические процессы.....	75
Литература.....	87
Ответы.....	88
Приложения.....	90

## **Общие указания и рекомендации по изучению дисциплины**

Данное учебное пособие представляет собой часть разрабатываемого авторами учебно-методического комплекта по химии для студентов СПб.ГУИТМО.

Цель настоящего пособия – помочь студентам, изучающим курс химии в университете, подготовиться к контрольным работам, к коллоквиуму или к тестированию другого вида. Материал пособия охватывает практически весь преподаваемый курс химии, он разделен по отдельным темам согласно утвержденной полной программе дисциплины. Студенты, занимающиеся по сокращенной программе, выбирают из пособия только заданные им темы.

В начале каждого раздела дается краткое содержание или перечень вопросов, подлежащих освоению по данной теме. Рекомендуется, прежде чем приступить к разбору типовых заданий, проработать материал конкретного раздела, следуя его содержанию.

В настоящее время разработан и предоставляется в распоряжение студентов достаточно обширный учебно-методический комплект по дисциплине, включающий в себя учебную литературу центральных издательств (в библиотеке университета), учебные пособия и методические указания, изданные в СПб.ГУИТМО, электронный учебник, тренажеры по разделам курса, программы самоконтроля студентов и прочее, доступные через Центр дистанционного обучения университета. Перечень литературы и других методических материалов приведен в конце настоящего пособия. Успешному освоению теоретического материала способствует его конспектирование в процессе подготовки.

После освоения теоретических представлений студент может переходить к разбору примеров типовых заданий. Полезно попытаться сначала самостоятельно справиться с ними, не заглядывая в решение, а затем уже сопоставить свое решение с приведенным в пособии.

Для самопроверки усвоения материала в каждом разделе приводятся контрольные вопросы и задачи. Ответы на эти вопросы, так же, как и решения предложенных задач, послужат студенту надежной основой усвоения им учебного материала, позволят успешно отчитаться по данному разделу программы, написать контрольную работу или выполнить другое задание, предложенное преподавателем.

Если с первого раза с решением нескольких задач студенту справиться не удастся, ему необходимо еще раз обратиться к учебнику, к другим пособиям, прибегнуть к консультации преподавателя.

В конце настоящего пособия в Приложении приведены некоторые справочные материалы. Общедоступные материалы вроде Периодической системы, Д.И. Менделеева, таблиц растворимости соединений и проч. в данное издание не внесены.

## Основные понятия и законы химии

Содержание учебного материала. Предмет химии. Непрерывность и дискретность вещества. Система развития вещества от элементарных частиц до макротел. Вещества молекулярного и немолекулярного строения. Химический элемент. Атомная, молекулярная и эквивалентная массы. Моль - единица количества вещества. Основные законы химии: закон постоянства состава Пруста, закон постоянства свойств, закон сохранения материи, закон эквивалентов, закон кратных отношений, закон простых объемных отношений, закон Авогадро. Постоянная Авогадро. Вычисления атомных масс.

Уравнение Менделеева - Клапейрона. Закон Дальтона. Парциальные давления газов. Периодический закон Д. И. Менделеева. Периодическая таблица Д. И. Менделеева.

### Примеры решения задач

#### Пример 1.

Определите относительную и абсолютную (в кг) массу молекулы ортофосфата натрия ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

#### Решение:

Относительная молекулярная масса равна сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в данную молекулу.

$$M(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 22,99 \cdot 3 + 30,97 + 16 \cdot 4 = 163,94 .$$

Для нахождения массы молекулы в кг необходимо умножить относительную молекулярную массу на атомную единицу массы а.е.м. =  $1,660531 \cdot 10^{-27}$  кг:

$$m_{\text{молек}} = 163,94 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 2,72 \cdot 10^{-25} \text{ кг}.$$

#### Пример 2.

Сколько молей и молекул кислорода содержится в кислороде массой 96 г?

#### Решение:

Мольная масса молекулярного кислорода составляет:  $M(\text{O}_2) = 16 \cdot 2 = 32$  г/моль. Число молей вещества рассчитывается по следующей формуле:  $\nu = m / M$ .

Подставляем в это уравнение известные данные и находим искомое количество молей:  $\nu = 96 \text{ г} / (32 \text{ г/моль}) = 3$  моль.

По следствию из закона Авогадро, моль любого вещества содержит одно и то же количество частиц:  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Три моля кислорода содержат, соответственно:  $N = 3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,81 \cdot 10^{24}$  молекул.

Пример 3.

Плотность некоторого газа по воздуху составляет 1,1. Рассчитайте мольную массу газа, определите, какой двухатомный газ имеет такую плотность?

Решение:

В предположении идеального газа моль любого газа занимает один и тот же объем 22,4 л (следствие из закона Авогадро), поэтому плотности газов оказываются пропорциональными их молярным массам:

$$D_B(\Gamma) = \frac{\rho_\Gamma}{\rho_B} = \frac{M_\Gamma}{M_B},$$

где  $D_B(\Gamma)$  — плотность газа  $\Gamma$  по воздуху  $B$ , а  $M_\Gamma$  и  $M_B$  - молярные массы газа и воздуха, соответственно.

Мольная масса воздуха считается равной 29 г/моль. Следовательно, мольная масса определяемого газа равна:  $M_\Gamma = 1,1 \cdot 29 = 32$  г/моль. Используя Периодическую систему элементов, определяем, что двухатомным газом с данной мольной массой может быть только кислород  $O_2$ , так как мольная масса элементарного кислорода составляет  $M_O = 16$  г/моль.

Пример 4.

Определите эквивалентную массу нитрата алюминия  $Al(NO_3)_3$ .

Решение:

Эквивалентная масса соли равна молярную массу соли делят на произведение числа атомов металла и валентность металла.

$$M(Al(NO_3)_3) = 27 + 3 \cdot (14 + 3 \cdot 16) = 213 \text{ г/моль.}$$

$$Э(Al(NO_3)_3) = 213 / (1 \cdot 3) = 71 \text{ г/моль.}$$

Пример 5.

Определите число частиц содержащихся в 1,2 г магния.

Решение:

Число частиц определяется по следующей формуле:

$$N = N_A \cdot \nu,$$

где  $N_A$  – число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>,  $\nu$  – количество вещества.

Число молей вещества рассчитывается по формуле:  $\nu = m / M$ , где  $m$  – масса вещества,  $M$  – молярная масса вещества.

Объединяя две эти формулы, получаем:

$$N = N_A \cdot m / M.$$

Молярная масса магния равна:  $M(\text{Mg}) = 24,3$  г/моль.

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,2 \text{ г} / 24,3 \text{ г/моль} = 0,297 \cdot 10^{23} = 2,97 \cdot 10^{22}.$$

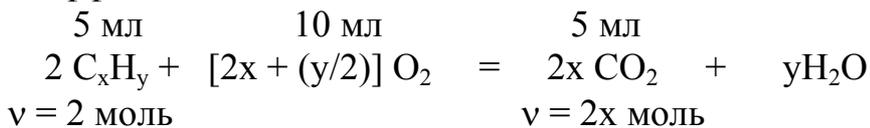
### Пример 6.

Для установления формулы газообразного углеводорода 5 мл его взорвали с 12 мл кислорода. При этом образовалось 7 мл газа, а 2 мл кислорода осталось без изменения. Определите формулу этого соединения.

### Решение:

Обозначим формулу этого соединения как  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Поскольку 2 мл кислорода не прореагировало, следовательно, в ходе реакции образовалось 5 мл углекислого газа и израсходовалось 10 мл кислорода.

Запишем уравнение реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:



Составляем пропорцию и находим  $x$  :

$$x = \frac{2 \text{ моль} \cdot 5 \text{ мл}}{5 \text{ мл} \cdot 2 \text{ моль}} = 1.$$

Аналогично составляем пропорцию относительно кислорода, подставляя  $x=1$ :

$$\frac{5 \text{ мл}}{2 \text{ моль}} = \frac{10 \text{ мл}}{2 \cdot 1 + y/2} \quad . \text{ Отсюда:}$$

$$(2 + y/2) = \frac{2 \text{ моль} \cdot 10 \text{ мл}}{5 \text{ мл}} = 4 \text{ и } y = 4.$$

Соответственно, простейшая формула соединения  $\text{C}_x\text{H}_y$  есть  $\text{CH}_4$ .

### Пример 7.

При соединении 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа  $\text{FeS}$ . Найти эквивалентную массу железа. Эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.

Решение:

Из условия задачи следует, что в сульфиде железа на 5,6 г железа приходится  $8,8 - 5,6 = 3,2$  г.

Используем закон эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{S}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}{\mathcal{E}_{\text{S}}},$$

Для нахождения эквивалентной массы железа необходимо найти эквивалентную массу серы. Поскольку сера в данном соединении двухвалентна, то ее эквивалентная масса равна:

$$\mathcal{E}_{\text{S}} = M_{\text{S}} / n_{\text{вал}} = 32 / 2 = 16 \text{ г/моль.}$$

Подставляем это значение в выражение закона эквивалентов:

$$\frac{5,6}{3,2} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}{16},$$

и получаем эквивалентную массу железа  $\mathcal{E}_{\text{Fe}} = 28$  г/моль.

Пример 8.

Определите массу серной кислоты, израсходованной на нейтрализацию 120 г гидроксида натрия.

Решение:

Записываем уравнение химической реакции нейтрализации и находим молярные массы серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ :



$$m = \nu \cdot M$$

$$m = 1 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 98 \text{ г}$$

$$m = \nu \cdot M$$

$$m = 2 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 80 \text{ г}$$

Составляем пропорцию:

$$\frac{\text{х г}}{98 \text{ г}} = \frac{120 \text{ г}}{80 \text{ г}}.$$

Следовательно, масса кислоты, израсходованной на нейтрализацию щелочи, составляет:

$$x = \frac{98 \cdot 120}{80} = 147 \text{ г.}$$

Пример 9

Сколько литров кислорода потребуется для полного сжигания 10 л сероводорода при нормальных условиях?

Решение:

Под сгоранием понимается реакция взаимодействия вещества с кислородом. Записываем уравнение протекающей в данном случае реакции:  $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Из этого уравнения следует, что объемы сероводорода и кислорода относятся между собой как 2 : 3. Следовательно, для сжигания 10 л сероводорода потребуется 15 л кислорода.

Пример 10.

Найти молекулярную формулу соединения, в котором содержится (по массе) 32,43% натрия, 22,55% серы и 45,02% кислорода. Относительная молекулярная масса этого соединения 142.

Решение:

Запишем искомую формулу неизвестного соединения:  $\text{Na}_x\text{S}_y\text{O}_z$ .

Находим отношение числа атомов натрия к числу атомов серы и кислорода:

$$x : y : z = \frac{32,43}{23} : \frac{22,55}{32} : \frac{45,02}{16} = 2 : 1 : 4 .$$

Таким образом, простейшая формула рассматриваемого соединения –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Относительная молекулярная масса этого соединения равна 142, т.е. совпадает с заданной. Следовательно, эта формула является и молекулярной.

### **Вопросы и задачи для самопроверки и подготовки к контрольной работе**

1. Бор имеет два естественных изотопа:  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ . Пользуясь значением естественной атомной массы, приведенным в Периодической системе Д.И. Менделеева, вычислите процентное содержание этих изотопов в простом веществе.
2. Какова плотность водорода по воздуху?
3. Сколько молекул хлора содержится в 1 моле газообразного хлора?
4. Где содержится больше атомов - в 1 г углерода или в 1 г магния? Сколько атомов каждого из этих элементов содержится в указанной массе?
5. Какова масса в граммах  $7,63 \cdot 10^{20}$  атомов мышьяка?
6. Определите, во сколько раз сернистый газ ( $\text{SO}_2$ ) тяжелее воздуха.
7. Определите плотность озона по кислороду.

8. Определите значение мольной массы и, используя число Авогадро, вычислите массу атома меди.

9. Оцените размеры атома меди, используя значение мольной массы и числа Авогадро (плотность меди равна  $8,9 \text{ г/см}^3$ ).

10. При сгорании 8 г металла образуется 15,1 г оксида металла. Определите эквивалентную массу металла.

11. Определите эквивалентную массу гидроксида натрия.

12. Определите эквивалентную массу уксусной кислоты.

13. Газовая смесь при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $0,8 \text{ атм}$  содержит  $50 \text{ мас.}\%$  гелия и  $50 \text{ мас.}\%$  ксенона. Чему равно парциальное давление каждого из этих компонентов газовой смеси?

14. Чему равна молекулярная масса газа, если образец массой  $0,75 \text{ г}$  при давлении  $0,976 \text{ атм}$  и  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  занимает объем  $4,62 \text{ л}$  ?

15. По одному литру газообразных кислорода, азота и водорода, первоначально находившихся под давлением  $1 \text{ атм}$  каждый, вводят в общий сосуд объемом  $2 \text{ л}$ . Каково давление образующейся газовой смеси, если температура газов остается неизменной? Каковы парциальные давления компонентов смеси?

16. Какое количество частиц содержится в кислороде массой  $200 \text{ г}$ ?

17. Сколько молей содержится в  $0,25 \text{ л}$  кислорода при нормальных условиях?

18.  $13,07 \text{ г}$  двухвалентного металла вытесняют из кислоты при нормальных условиях  $4,48 \text{ л}$  водорода. Вычислите эквивалентную массу металла.

19. Определите массу в граммах молекулы воды.

20. Одно и то же количество металла соединяется с  $0,4 \text{ г}$  кислорода и с  $6,346 \text{ г}$  одного из галогенов. Определите эквивалентную массу галогена.

21. Масса  $0,344 \text{ л}$  газа при  $42 \text{ градусах}$  и  $772 \text{ мм. рт. ст.}$  равна  $0,866 \text{ г}$ . Вычислите молекулярную массу газа.

22. Определите эквивалентную массу ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

23. Плотность некоторого газа по воздуху равна  $1,2$ . Чему равна мольная масса этого газа (в  $\text{г/моль}$ ).

24. Вычислите, какой объем при нормальных условиях займут  $3 \text{ моля}$  газообразного азота.

25. Вычислите массу одного атома углерода в граммах.

26. Сформулируйте Периодический закон Д. И. Менделеева.

27. Сформулируйте закон А. Авогадро.

28. Каковы численное значение и размерность постоянной Авогадро?

29. Сформулируйте закон эквивалентов.
30. Сформулируйте закон кратных отношений.
31. Дайте определение единицы количества вещества.
32. Что такое эквивалентная масса? В каких единицах она измеряется?
33. Как определяется эквивалентная масса кислот?
34. Как определяется эквивалентная масса оксидов?
35. Как определяется эквивалентная масса соли?
36. Как определяется эквивалентная масса оснований?
37. Что такое химический эквивалент вещества?
38. Как связаны между собой количество вещества, его масса и молярная масса?
39. Дайте определение понятия «химический элемент».
40. В чем различие понятий «простое вещество» и «химический элемент»?
41. Какой объем занимает 1,6 моля сероводорода при нормальных условиях (газ считать идеальным)?
42. Сформулируйте закон постоянства состава вещества Пруста.
43. Как связаны между собой четыре основных параметра газа?
44. Вычислите эквивалент металла, если известно, что сульфид металла содержит 52% металла. Эквивалент серы равен 16 г/моль.
45. Чему равна масса в килограммах одного атома цинка?
46. Масса 0,25 л газа при нормальных условиях равна 0,903 г. Определите молекулярную массу газа в кг.
47. Как определяется эквивалентная масса металла?
48. Приведите уравнение Менделеева – Клапейрона, расшифруйте входящие в него величины.
49. Какие важные характеристики вещества позволяет рассчитать уравнение Менделеева – Клапейрона?
50. Сколько молей содержится в 0,5 л озона при нормальных условиях?
51. Что такое парциальное давление газа в смеси газов?
52. Сформулируйте закон Дальтона.
53. 6,507 г двухвалентного металла вытесняют при нормальных условиях 2,24 л водорода. Вычислите эквивалентную массу металла.
54. Эквивалентная масса металла составляет 63,5 г/моль. Вычислите массовую долю металла в оксиде.
55. Что собой представляет «атомная единица массы»?

56. Элемент образует гидрид с массовой долей водорода 8,87%. Вычислите эквивалентную массу элемента.

57. Какой объем занимают 112 г газообразного азота при нормальных условиях?

58. Какой объем занимает при нормальных условиях 1 кг углекислого газа?

59. Определите относительную молекулярную массу хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$ .

60. Определите относительную молекулярную массу ортофосфата бария  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .

61. Определите молярную массу гидроксида алюминия.

62. Определите молярную массу угольной кислоты.

63. Какова масса в граммах  $1,5 \cdot 10^{24}$  атомов титана?

64. Чему равна эквивалентная масса никеля, если 16,25 г цинка замещают 14,75 г никеля в его соли?

65. Неизвестное вещество массой 1,215 г, будучи приведенным в газообразное состояние при температуре 300 К и давлении  $0,99 \cdot 10^5$  Па, занимает объем 375 мл. Определите его молярную массу.

66. Что такое молярная масса вещества?

67. Какое количество вещества содержится в 8 г метана  $\text{CH}_4$ ?

68. Вычислите число молекул воды в 100 г воды.

69. Какова молярная масса карбонат-ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ?

70. Сколько молей углекислого калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  содержится в 2,76 кг этого вещества?

71. Какова масса 1 л углекислого газа?

72. Рассчитайте плотность аммиака по хлору?

73. Сколько молей молекулярного кислорода содержится в кислороде массой 108 г?

74. Какое количество вещества содержится в 210 г титана?

75. В 100 мл раствора содержится 31 г метафосфорной кислоты  $\text{HPO}_3$ . Какова нормальность раствора?

76. Определите молярную концентрацию 4 н. раствора сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

77. Какой объем (л) занимает при нормальных условиях 56 г ксенона?

78. Какой объем (л) занимает при нормальных условиях 3,5 молей сернистого газа?

79. Определите массу (в г) атома ванадия.

80. Вычислите массовую долю (%) меди в оксиде меди (II).

81. Вычислите массовую долю (%) кристаллизационной воды в железном купоросе  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

82. Дано 7,3 г соляной кислоты. Определите массу серной кислоты в граммах, в которой содержится такое же количество молекул?

83. Определите массу (в г) оксида серы (IV), если при температуре 35 °С и давлении 400 кПа он занимает объем 45 л?

84. 2,4 г газа занимают объем 820 мл при нормальных условиях. Определите молярную массу этого газа.

85. Что такое амфотерность элемента?

86. Для нейтрализации 12 мл раствора некоторой кислоты потребовалось 70 мл 0,35 М раствора NaOH. Какова концентрация раствора этой кислоты в единицах нормальности (н.) ?

87. Какая масса гидроксида калия KOH (в граммах) содержится в 320 мл 2,4 М раствора KOH ?

88. Образец руды содержит 46 мас.% оксида железа(II) FeO. Какова массовая доля железа в руде равна?

## Строение и свойства атомов

Содержание учебного материала. Электрон как элементарная частица. Корпускулярно-волновая природа микрочастиц. Понятие об уравнении Шредингера, связь уравнения с законом сохранения энергии. Волновая функция  $\Psi$ .

Одноэлектронные атомы. Квантовые числа и орбитали электрона в атоме водорода. Уровни энергии в атоме водорода. Эмиссионный спектр атомарного водорода.

Многоэлектронные атомы. Уровни энергии в многоэлектронных атомах. Последовательность заполнения электронами подуровней и уровней в многоэлектронных атомах. Принцип Паули, правило Хунда. Правило Клечковского. Связь электронного строения атомов с положением элемента в периодической системе.

Энергия ионизации и энергия сродства к электрону. Зависимость количественных характеристик атомов от положения элемента в Периодической системе. Современная трактовка Периодической системы. Философское значение Периодического закона.

Важнейшей задачей изучения данного раздела является усвоение сущности современной квантово-механической теории строения атомов, уяснения вероятностного характера поведения электронов в атоме. Усвоение таких

понятий, как "волновая функция", "квантовые числа", "орбитали", обеспечивает студенту возможность выявить закономерности поведения электрона в одноэлектронных и многоэлектронных атомах.

Выполнение предложенных упражнений позволит приобрести навыки условного изображения строения различных атомов, выявлять закономерности между строением и свойствами атомов и на основе этого объяснять периодические изменения свойств атомов в зависимости от возрастания заряда их ядер.

Большое внимание следует уделить энергетической трактовке рассматриваемых явлений. Заметим, что материал данного раздела послужит фундаментом для последующего изучения строения вещества.

## Примеры решения задач

### Пример 1.

Сколько протонов, нейтронов, электронов содержится в атоме  $^{238}\text{U}$ ?

### Решение:

Порядковый номер урана по таблице Д.И. Менделеева равен 92, а массовое число изотопа равно 238. Следовательно, он содержит 92 протона, 92 электрона и  $238 - 92 = 146$  нейтронов.

### Пример 2.

Магний, в основном, состоит из трех естественных изотопов: 78,70% всех атомов магния имеют относительную атомную массу 23,985, 10,13% – 24,986 и 11,17% – 25,983. Сколько протонов и нейтронов содержится в каждом из этих изотопов? Чему равно средневзвешенное значение их атомных масс?

### Решение:

Все изотопы магния содержат по 12 протонов. Изотоп с атомной массой 23,985 имеет  $24 - 12 = 12$  нейтронов. Аналогично, изотоп с атомной массой 24,986 имеет массовое число 25, содержит 13 нейтронов. Третий изотоп (25,983) имеет массовое число 26 и содержит 14 нейтронов.

Средняя атомная масса магния находится следующим образом:

$$M_{\text{cp}} = (0,7870 \cdot 23,985) + (0,1013 \cdot 24,986) + (0,1117 \cdot 25,983) = 24,310.$$

### Пример 3.

Вычислить длину волны для электрона, двигающегося со скоростью  $3 \cdot 10^3$  км/с.

### Решение:

Согласно соотношению де Бройля, взаимосвязь между скоростью движения микрочастицы  $v$  и длиной волны  $\lambda$  выражается так:  $\lambda = h / m \cdot v$ , где  $h$  – постоянная Планка ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с), а  $m$  – масса частицы.

Электрон имеет массу, равную  $9,11 \cdot 10^{-31}$  кг. В системе СИ скорость выражается в м/с и составляет в данном случае  $3 \cdot 10^6$  м/с.

Таким образом, длина волны, соответствующая движущемуся электрону, равна:

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 3,0 \cdot 10^6} = 2,43 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,243 \text{ нм.}$$

#### Пример 4.

Какие из приведенных пар атомов и ионов имеют одинаковую электронную конфигурацию (Ca - Ca<sup>2+</sup>; Sr<sup>2+</sup> - Br<sup>-</sup>; S<sup>2-</sup> - Se<sup>2-</sup>; Xe - Γ; Cu - Au)?

#### Решение:

Пары (Ca - Ca<sup>2+</sup>), (S<sup>2-</sup> - Se<sup>2-</sup>) и (Cu - Au) следует сразу же исключить из рассмотрения: атомы и ионы в них содержат неодинаковое количество электронов (20 и 18; 18 и 36; 29 и 79, соответственно). А вот ионы Sr<sup>2+</sup> и Br<sup>-</sup> имеют одинаковое количество электронов – по 36, и распределяются они по орбиталиям, естественно, одинаковым образом. То же самое можно сказать и о паре (Xe - Γ): здесь частицы имеют одинаковое число электронов – по 54.

#### Пример 5.

Вычислить значение энергии ионизации (в Дж и в эВ) иона бора B<sup>4+</sup>?

#### Решение:

Нейтральный атом бора  ${}_5\text{B}$  расположен в Периодической системе под пятым номером, относительный заряд ядра его +5, атом содержит в электронной оболочке, соответственно, пять электронов. Ион же бора B<sup>4+</sup> содержит на четыре электрона меньше, то есть этот ион является одноэлектронной частицей, и для него справедлива формула для расчета энергии ионизации:

$$E_{\text{и}} = R \cdot Z^2 / n^2,$$

где  $R$  - константа Ридберга ( $13,6$  эВ, или  $2,18 \cdot 10^{-18}$  Дж);  $Z$  - относительный заряд ядра атома;  $n$  - главное квантовое число, равное единице для основного состояния электрона.

Подставляя в формулу эти величины, выраженные в системе СИ, получаем энергию ионизации рассматриваемой частицы:

$$E_{\text{и}} = 2,18 \cdot 10^{-18} \cdot 5^2 / 1^2 = 5,45 \cdot 10^{-17} \text{ Дж.}$$

Так как  $1$  эВ составляет  $1,60 \cdot 10^{-19}$  Дж, то для перевода полученной величины в эВ ее следует поделить на  $1,60 \cdot 10^{-19}$  Дж, что дает в результате  $340,62$  эВ.

### Пример 6.

Вычислить частоту излучения, соответствующую переходу электрона в атоме водорода с четвертого уровня на второй.

### Решение:

Используя уравнение:  $E = 2,18 \cdot 10^{-18} \cdot Z^2 / n^2$  (Дж), вычисляем энергию электрона на втором уровне:

$$E_2 = \frac{2,18 \cdot 10^{-18} \cdot 1^2}{2^2} = 5,4 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж).}$$

Теперь вычислим энергию электрона на четвертом уровне:

$$E_4 = \frac{2,18 \cdot 10^{-18} \cdot 1^2}{4^2} = 1,3 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж).}$$

В результате перехода электрона с четвертого уровня на второй выделяется энергия:  $\Delta E = E_4 - E_2 = 5,4 \cdot 10^{-19} - 1,3 \cdot 10^{-19} = 4,1 \cdot 10^{-19}$  (Дж). Этому изменению энергии будет соответствовать частота излучения, равная  $\nu = \Delta E / h$ .

Подставляя численные значения, получаем:

$$\nu = \frac{4,1 \cdot 10^{-19}}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 6,19 \cdot 10^{15} \text{ (с}^{-1}\text{).}$$

### Пример 7.

Вычислить энергию ионизации ( $E_{\text{и}}$ , эВ) для иона гелия  $\text{He}^+$  ( $1s^1$ ). Как объяснить, что полученное значение отличается от экспериментально установленного для атома гелия и соответствующего  $24,5$  эВ?

### Решение:

Вычислим энергию ионизации для одноэлектронного иона гелия по формуле:

$$E_n = R \cdot Z^2 / n^2.$$

Подставив известные данные для заряда ядра  $Z = +2$  и  $n = 1$ , получим:

$$E_n = 13,6 \cdot 2^2 / 1^2 = 54,4 \text{ эВ.}$$

Несовпадение теоретически вычисленного значения первой энергии ионизации иона гелия с экспериментально установленным для атома объясняется эффектом экранирования. Второй электрон в атоме гелия экранирует некоторую долю заряда ядра, в результате чего взаимодействие его с удаляемым электроном уменьшается.

### Пример 8.

Оценить радиус атома натрия, если известно, что плотность простого вещества натрия равна  $960 \text{ кг/м}^3$ .

### Решение:

Вычислим объем моля натрия по формуле  $V = M / \rho$ , где  $M$  – мольная масса натрия,  $\text{кг/моль}$ ;  $V$  – объем моля атомов натрия,  $\text{м}^3$ ;  $\rho$  – плотность натрия,  $\text{кг/м}^3$ .

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{23 \cdot 10^{-3}}{0,96 \cdot 10^3} = 24 \cdot 10^{-6} \text{ (м}^3\text{/моль)}.$$

Объем одного атома натрия вычислим, разделив полученную величину на число Авогадро:

$$V = \frac{24,00 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3\text{/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 3,95 \cdot 10^{-29} \text{ (м}^3\text{)}.$$

Считая форму атома шарообразной, вычислим радиус атома натрия, используя формулу:  $V = (4/3)\pi r^3$ :

$$r = \sqrt[3]{3 \cdot 3,95 \cdot 10^{-29} / (4 \cdot 3,14)} = 2,11 \cdot 10^{-10} \text{ (м)}.$$

### Пример 9.

Какие из приведенных пар атомов и ионов имеют одинаковую электронную конфигурацию ( $\text{Al} - \text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$ ;  $\text{S}^{2-} - \text{O}^{2-}$ ;  $\text{Zn} - \text{Cd}$ ) ?

### Решение:

Пары ( $\text{Al} - \text{Al}^{3+}$ ), ( $\text{S}^{2-} - \text{O}^{2-}$ ) и ( $\text{Zn} - \text{Cd}$ ) следует сразу же исключить из рассмотрения: атомы и ионы, в которых содержат неодинаковое количество электронов (13 и 10; 18 и 10; 30 и 48, соответственно). А вот ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  имеют одинаковое количество электронов – по 18, и распределяются они по орбиталам, естественно, одинаковым образом.

Пример 10.

Укажите элемент, образующий отрицательный двухзарядный ион  $\text{Э}^{2-}$  с электронной конфигурацией  $4d^{10} 5p^4$ ?

Решение:

Согласно правилу Клечковского и принципу Паули, правильная последовательность заполнения электронами орбиталей данного иона, начиная с первой, выглядит так:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$ . Таким образом, оболочка иона определяемого элемента в целом содержит 52 электрона. С другой стороны, отрицательный трехзарядный ион содержит, по определению, на три электрона больше, чем нейтральный атом, следовательно, в нейтральном атоме этого элемента имеется 50 электрона. Из условия нейтральности атома можно заключить, что относительный заряд его ядра тоже 50, значит, этот атом имеет в ПС тот же порядковый номер 50. Находим его в таблице - это олово Sn, а его двухзарядный ион - это  $\text{Sn}^{2-}$ .

Пример 11.

Каково максимальное число электронов на 4d-орбитали атома?

Решение:

4d-орбиталь характеризуется пятью значениями магнитного квантового числа  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ , следовательно, на пятом энергетическом уровне имеется пять орбиталей 4d-типа. По принципу Паули, на каждой орбитали может находиться как максимум два электрона, следовательно, 4d-орбитали в атоме могут содержать не более 10 электронов.

Пример 12.

Укажите валентности атомов азота в молекуле роданистого аммония -  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

Решение:

В составе иона аммония  $\text{NH}_4^+$  каждый из атомов водорода, безусловно, имеет положительную валентность 1 как элемент с меньшей электроотрицательностью, чем азот (2,1 и 3,0, соответственно, см. таблицу относительных электроотрицательностей элементов). Положительный знак иона аммония свидетельствует о том, что отрицательная валентность азота компенсирует положительную валентность только трех атомов водорода. Следовательно, атом азота в ионе аммония  $\text{NH}_4^+$  имеет отрицательную валентность 3.

Поскольку ион аммония  $\text{NH}_4^+$  заряжен положительно, роданид-ион  $\text{CNS}^-$  должен нести отрицательный заряд. Пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей элементов, находим, что и здесь азот является наиболее электроотрицательным из атомов – 3,0 по сравнению с 2,6 для серы и

углерода. Очевидно, что углерод и сера входят в это соединение каждый со своей основной валентностью 2, обеспечивая суммарный положительный заряд + 4. Для компенсации этого заряда азот должен обеспечивать заряд  $-4$ , а для образования отрицательного заряда роданид-иона в целом - еще один дополнительный электрон. Таким образом, в составе этого иона азот имеет отрицательную валентность 5.

### **Вопросы и задачи для самопроверки и подготовки к контрольной работе**

1. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в атоме фосфора?
2. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в атоме серы?
3. Что такое изотопы? Имеют ли изотопы одного элемента: а) одинаковый порядковый номер; б) одинаковую атомную массу?
4. Рассчитайте максимальное число электронов в атоме на энергетическом уровне  $n = 3$ .
5. Сколько неспаренных электронов содержат невозбужденные атомы фосфора и цинка?
6. Укажите из приведенных ниже электронных конфигураций невозможные и объясните причину невозможности их реализации:  $3s^2$ ;  $4p^7$ ;  $4d^{10}$ .
7. Сформулируйте правило Хунда. Приведите примеры.
8. Сформулируйте принцип Паули. Укажите его значение для понимания Периодической системы.
9. Укажите электронный аналог ртути.
10. Запишите уравнение Планка. Расшифруйте входящие в него величины.
11. Какое количество энергии несет 1 квант света с длиной волны  $7000 \text{ \AA}$ ?
12. Какова длина волны электрона, если его кинетическая энергия равна  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ?
13. Запишите уравнение де Бройля. Дайте его физическое толкование.
14. Минимум или максимум энергии соответствует устойчивому состоянию электрона в атоме?
15. Какой длиной волны характеризуется электрон, обладающий кинетической энергией  $13,6 \text{ эВ}$ ?
16. Рассчитайте максимальное число электронов в атоме на энергетическом уровне  $n = 5$ .

17. Какие частицы в составе атома определяют его химические свойства? Почему?

18. Какое из приведенных ниже свойств не могла объяснить простая теория Бора: а) энергию ионизации атома водорода; б) детали атомных спектров многоэлектронных атомов; в) положение линий в спектре атомарного водорода; г) спектры водородоподобных атомов, например,  $\text{He}^+$  или  $\text{Li}^{+2}$ ; д) энергетические уровни атома водорода?

19. С каким из приведенных ниже свойств связано магнитное квантовое число  $m_l$ : а) пространственная ориентация орбитали; б) форма орбитали; в) энергия орбитали в отсутствие магнитного поля?

20. Какая из следующих характеристик правильно описывает спектр испускания атомарного водорода: а) непрерывное испускание света при всех частотах; б) серии дискретных линий, расположенных через одинаковые  $\Delta\lambda$ ; в) дискретные линии, следующие попарно; г) всего две линии во всем спектре; д) серии дискретных линий,  $\Delta\lambda$  между которыми в пределах серии уменьшаются при уменьшении длины волны?

21. Радиус первой боровской орбиты равен  $0,53 \text{ \AA}$ , а в квантово-механической модели атома размер атома определяется радиусом  $0,76 \text{ \AA}$ . Поясните различие в трактовке размера атома в этих двух моделях.

22. Сродство к электрону у хлора ( $3,70 \text{ эВ}$ ) намного больше, чем у фосфора ( $0,77 \text{ эВ}$ ). Объясните причину этого явления.

23. Почему сродство к электрону, постепенно возрастающее при переходе от N к O и F, резко уменьшается у Ne?

24. Что понимается под экранированием электронов в атоме?

25. Почему в атоме водорода орбитали  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  и  $4f$  - типов имеют одинаковую энергию и почему энергия их различается в многоэлектронных атомах?

26. Какой из перечисленных атомов имеет минимальную первую энергию ионизации: литий, фтор, цезий или ксенон? Ответ мотивировать.

27. Во сколько раз отличается длина волны де Бройля протона и электрона, двигающихся с одинаковой скоростью?

28. Чему равна масса фотона с длиной волны  $500 \text{ нм}$ ?

29. Что понимают под дуализмом микрочастиц?

30. Энергия кванта света равна  $3 \text{ эВ}$ . Найдите длину волны.

31. Что может служить экспериментальным подтверждением справедливости основных выводов волновой механики?

32. Определите длину волны де Бройля, соответствующую молекуле азота, движущейся со скоростью  $3 \cdot 10^4 \text{ м/с}$ .

33. Какие значения могут принимать орбитальное и магнитное квантовые числа, если главное квантовое число  $n = 3$  ?

34. Может ли электрон в атоме водорода находиться на  $3p$ -орбитали? Ответ поясните.

35. Изобразите условно пространственное распределение электронной плотности, соответствующее  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$  - орбиталям.

36. Какие орбитали заполняются на энергетическом уровне с  $n = 4$ ?

37. Вычислите средний радиус  $2s$  и  $2p$  орбиталей атома водорода. Какой из них больше?

38. Изобразите схему уровней энергии в атоме водорода, покажите на схеме переходы, соответствующие спектральной серии Лаймана.

39. Вычислите длину волны  $\lambda$  (нм) первой линии серии Бальмера в спектре атомарного водорода.

40. Вычислите длину волны  $\lambda$  (нм), испускаемую ионом гелия ( $He^+$ ) при переходе электрона между уровнями  $n = 2$  и  $n = 1$ .

41. Определите коротковолновый предел (т.е. линию с минимальной длиной волны) серии Бальмера.

42. Какие характеристики атома определяются главным и орбитальным квантовыми числами?

43. Определите массу фотона, испускаемого атомом водорода при переходе электрона из состояния с  $n = 3$  в состояние с  $n = 2$ .

44. Определите третий потенциал ионизации атома лития.

45. В чем причина различия энергии электронов на  $2s$  и на  $2p$  орбиталях в многоэлектронных атомах?

46. Почему третий период периодической системы содержит 8 элементов?

47. В какой последовательности заполняются  $3d$ ,  $4p$ ,  $4s$  - орбитали многоэлектронных атомов? Ответ мотивировать.

48. Какие элементы называются электронными аналогами? Приведите примеры.

49. Что такое  $p$  - элементы? Приведите примеры.

50. Что такое  $d$  - элементы? Приведите примеры.

51. Что такое  $s$  - элементы? Приведите примеры.

52. Какие электроны называются валентными? В чем заключается их особая роль в атомах?

53. Какие электронные конфигурации являются наиболее устойчивыми? Приведите примеры.

54. Наружный электронный слой элемента выражается формулой  $3s^23p^4$ . Определите порядковый номер элемента.

55. Какое максимальное количество d - электронов может быть у атомов элементов IV периода?

56. Каковы значения спинового квантового числа у двух электронов атома, имеющих по три одинаковых квантовых числа?

57. Для атома углерода возможны два состояния:  $1s^22s^22p^2$  и  $1s^22s^12p_x^12p_y^12p_z^1$ . Как называются эти электронные состояния атома?

58. Напишите электронную структуру ионов: титана ( $Ti^{3+}$ ) (порядковый номер титана 22) и серы ( $S^{2-}$ ) (порядковый номер серы 16).

59. Электронная оболочка атома некоторого элемента содержит 35 электронов. Сколько протонов содержится в ядре атома? Укажите порядковый номер элемента и запишите электронную конфигурацию атома.

60. Что такое энергия ионизации? Приведите схему уровней энергии атома водорода и укажите стрелкой переход электрона, который приводит к ионизации атома.

61. Как меняется энергия ионизации атомов при движении по группе сверху вниз? Ответ поясните.

62. Почему возрастает первая энергия ионизации в ряду В, С, N?

63. Почему первая энергия ионизации бора меньше, чем бериллия?

64. Чем объясняется падение энергии ионизации при переходе от атома азота к кислороду.

65. Что такое сродство к электрону? Как оно зависит от положения элемента в периодической системе? (Покажите на примере атомов элементов второго периода.)

66. У какой из частиц – H или  $He^+$  – больше энергия ионизации? Почему?

67. Объясните понижение потенциала ионизации благородных газов с увеличением порядкового номера.

68. Как будет изменяться потенциал ионизации в группе щелочных металлов?

69. Оцените размеры атома меди, используя значение мольной массы и числа Авогадро (плотность меди равна  $8,9 \text{ г/см}^3$ ).

70. Рассчитайте максимальное число электронов в атоме на энергетическом уровне  $n = 4$ .

71. Какие энергетические переходы электронов в атоме водорода соответствуют спектральной серии Пашена?

72. Запишите электронную конфигурацию устойчивого энергетического состояния иона  $\text{Be}^+$ .

73. Укажите число свободных  $3p$ -орбиталей атома алюминия, находящегося в основном состоянии.

74. Какие энергетические переходы электронов в атоме водорода соответствуют спектральной серии Бальмера?

75. Какие энергетические переходы электронов в атоме водорода соответствуют спектральной серии Лаймана?

76. Как изменится энергия электрона при уменьшении главного квантового числа?

77. Сформулируйте правило Клечковского. Приведите примеры его выполнения.

78. Каково общее число электронов на  $4p$ -орбиталях атома селена в основном состоянии?

79. Объясните, чем строение иона (например, алюминия) отличается от атома алюминия?

80. Запишите электронную конфигурацию иона натрия  $\text{Na}^+$ .

81. Запишите электронную конфигурацию атома фосфора с валентностью 5.

82. Чему равен заряд ядра атома сурьмы ( $\text{Sb}$ )?

83. Какой атом ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Rb}$ ) имеет наибольший радиус?

84. Укажите элемент, химические свойства которого ближе всего к теллуру.

85. Атом, какого из следующих элементов имеет наименьший потенциал ионизации ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ )?

86. Сколько  $s$ -орбиталей может существовать на пятом энергетическом уровне?

## **Химическая связь, строение и свойства молекул**

Содержание учебного материала. Энергетическое условие возникновения и энергия химической связи. Принцип максимального перекрывания электронных орбиталей, направленность связи, валентные углы. Длина химической связи. Пространственная конфигурация некоторых простых молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.).

Методы подбора правильной волновой функции в уравнении Шредингера для молекулы: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО). Основные положения метода МВС. Валентные возможности атомов I, II и III периодов ПС. Электронное строение некоторых двухатомных молекул, образованных элементами I, II и III периодов ПС. Типы перекрывания атомных орбиталей ( $\sigma$ - и  $\pi$ - типы). Кратность и насыщенность химической связи.

Понятие о гибридизации атомных орбиталей. Типы гибридизации. Пространственное строение молекул. Асимметрический атом углерода, оптическая активность. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи, в частности, в простых молекулах и молекулярных ионов ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и др.), а также в комплексных соединениях.

Основные положения ММО. Понятие о молекулярной орбитали (МО). МО для атома и молекулярного иона водорода. Связывающие и разрыхляющие МО, их пространственная конфигурация. Электронное строение двухатомных молекул, образованных атомами I, и II периодов ПС. Порядок связи. Окислительное число атома в молекуле.

Ионная связь и электроотрицательность атомов. Потенциальная кривая для ионной связи, уравнение М. Борна. Ионный характер ковалентной связи, степень ионности. Молекулярный ионный радиус. Дипольные моменты молекул, связь со строением молекул, эффективный заряд диполя. Поведение молекул в электрическом поле. Поляризация и поляризуемость молекул, уравнения Клаузиуса-Моссотти и П. Дебая. Методы определения дипольных моментов молекул.

Уравнение Я. Ван-дер-Ваальса. Межмолекулярное взаимодействие, его проявления. Виды межмолекулярных взаимодействий, их энергия. Водородная связь, ее характерные особенности и проявления.

При изучении данного раздела студенту рекомендуется уяснить сущность образования химической связи как процесса электронных взаимодействий, сопровождающегося понижением энергии системы. Следует обратить внимание на то, что метод ВС объясняет многие закономерности образования соединений, но не может охватить все стороны явлений, происходящих при образовании молекул и кристаллов. Наиболее строгим в этом отношении служит метод МО, рассматривающий молекулы как единые многоядерные системы из ядер и электронов, качественно отличающиеся от систем одноядерных.

Поэтому необходимо отчетливо представлять себе причины возникновения повышенной электронной плотности в межъядерной области на основе использования способа линейной комбинации атомных орбиталей, трактующего возникновение энергетически неравноценных молекулярных орбиталей: связывающих и разрыхляющих. Необходимо отчетливо уяснить, что такие преимущества метода МО позволили объяснить существование молекулярного иона водорода, парамагнетизм кислорода, наличие молекулярных

ионов, существование которых не могло быть объяснено на основе метода ВС, а также разобраться в тонкостях строения многих других соединений, существование которых не согласуется с теорией локализованных двухцентровых связей.

Необходимым условием понимания роли химической связи является умение использовать ее важнейшие характеристики для объяснения зависимости свойств веществ от их строения. К числу этих вопросов относятся такие, как пространственное строение молекул, их симметрия, дипольные моменты, поляризация и другие.

## Примеры решения задач

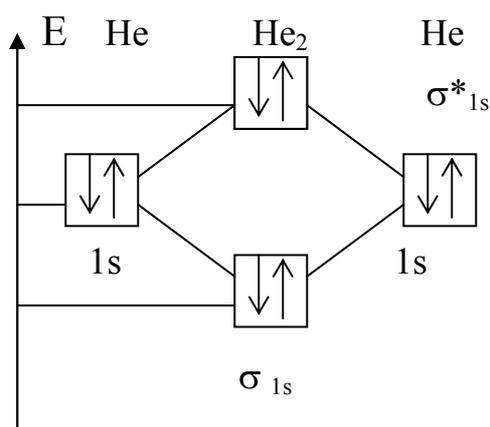
### Пример 1.

Как объяснить невозможность существования молекулы  $\text{He}_2$ , но существование устойчивого молекулярного иона  $\text{He}_2^+$ ?

### Решение:

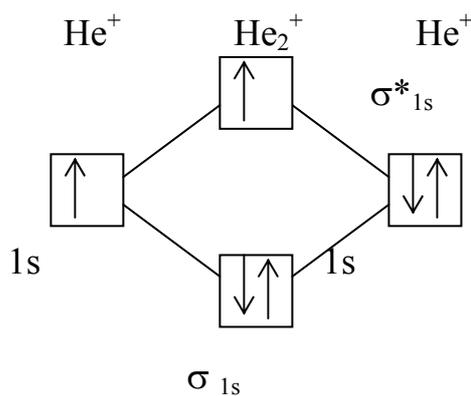
Построим энергетическую диаграмму для этих частиц по методу МО (рис.1) и определим порядок связи (ПС). Из рис. 1а видно, что в молекуле  $\text{He}_2$  число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях одинаково (по 2), следовательно, порядок связи здесь равен:  $\text{ПС} = (2 - 2) / 2 = 0$ . Энергия молекулы не понижается по сравнению с энергией атомов. Таким образом, эта молекула существовать в нормальном состоянии не может.

В молекулярном же ионе  $\text{He}_2^+$   $\text{ПС} = 0,5$  (рис. 1б). Существование такого иона возможно, так как число связывающих электронов больше числа разрыхляющих, и общая энергия молекулярной системы понижается.



$$\text{ПС} = (2 - 2) / 2 = 0$$

Рис.1а.



$$\text{ПС} = (2 - 1) / 2 = 0,5$$

Рис.1б.

Пример 2.

Вычислить эффективные заряды водорода и брома в молекуле бромида водорода  $\text{HBr}$ , если длина связи (межъядерное расстояние) в молекуле равно  $l = 0,141$  нм, а дипольный момент ее равен  $0,79$  Д.

Решение:

Если бы в молекуле бромида водорода эффективные заряды атомов, или степень ионности связи, были равны единице  $\delta = 1$ , то ее дипольный момент был бы равен ( $\mu = \delta \cdot e \cdot l = e \cdot l$ , где  $e$  – заряд электрона ( $1,66 \cdot 10^{-19}$  Кл), а  $l$  – длина связи):

$$\mu = 1,66 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 0,141 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,25 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Экспериментально вычисленное значение дипольного момента равно  $0,79$  Д. Для того, чтобы найти величину его в системных единицах (Кл · м), умножим это значение на  $3,33 \cdot 10^{-30}$  ( $1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл · м). Получим:

$$\mu = 0,79 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30} = 2,37 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Вычислим теперь степень ионности для молекулы бромида водорода.

Степень ионности связи равна  $2,37 \cdot 10^{-30} / 2,25 \cdot 10^{-29} = 0,105$ . Поскольку относительная электроотрицательность брома (2,8) выше, чем водорода (2,1), электронная пара смещается в сторону брома, создавая на нем избыточный отрицательный заряд. Следовательно, эффективный заряд на водороде  $\delta^+ = +0,105$ , а на бrome  $\delta^- = -0,105$ .

Пример 3.

Какова электронная конфигурация молекулярного иона  $\text{H}_2^-$ ? Сколько в нем связывающих и разрыхляющих электронов? Каков порядок связи? Больше или меньше длина в  $\text{H}_2^-$  по сравнению с длиной связи в  $\text{H}_2$ ?

Решение:

Молекулярный ион  $\text{H}_2^-$  содержит три электрона. Поэтому в основном состоянии он имеет электронную конфигурацию  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$  – такую же, как на рис. 1б. Два электрона в нем связывающие, а один – разрыхляющий, что означает порядок связи  $\text{ПС} = 0,5$ . Длина связи в  $\text{H}_2^-$  должна быть больше, чем  $\text{H}_2$  из-за наличия дополнительного электрона на разрыхляющей орбитали.

Пример 4.

Какая из молекул,  $\text{CHBr}_3$  или  $\text{CBr}_4$ , имеет наибольшее значение дипольного момента?

Решение:

Относительная электроотрицательность брома (2,8) выше, чем углерода (2,5), поэтому при образовании связи  $\text{C} - \text{Br}$  электронная пара смещается в

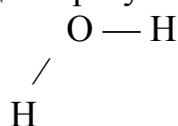
сторону брома, создавая на нем избыточный отрицательный заряд. Таким образом возникает дипольный момент связи. Вследствие тетраэдрического строения молекулы  $\text{CBr}_4$  векторная сумма четырех дипольных моментов связей  $\text{C}^{\delta+} - \text{Br}^{\delta-}$  равна нулю. С другой стороны, разность относительных электроотрицательностей брома (2,8) водорода (2,1), больше, чем брома и углерода и, соответственно, дипольный момент связи здесь выше. Наличие одной связи  $\text{C}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$  в молекуле  $\text{CHBr}_3$  дает нескомпенсированный дипольный момент. Поэтому  $\text{CHBr}_3$  имеет дипольный момент, а  $\text{CBr}_4$  – нет. Молекула  $\text{CHBr}_3$  полярна, а  $\text{CBr}_4$  неполярна.

### Пример 5

У какой из перечисленных молекул отсутствует собственный дипольный момент:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ?

### Решение:

Для выяснения этого вопроса необходимо прежде всего установить пространственную структуру каждой из молекул. Атом кислорода в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  имеет два неспаренных (валентных) электрона на  $2p$  - орбитали, они располагаются в пространстве под углом, близким к  $90^\circ$  по отношению друг к другу, при этом происходит перекрывание каждой из них с  $s$  - орбиталью атома водорода. В результате молекула приобретает форму угла:



Кислород более электроотрицателен, чем водород (3,5 и 2,1, соответственно), и вектора дипольных моментов связей  $\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$  ( $\mu_{\text{св}} = 1,58$  Д), складываясь, дают собственный дипольный момент молекулы, отличный от нуля ( $\mu_{\text{с}} = 1,84$  Д, см. раздел 3.3 Электронного учебника).

Аналогично, атом азота в молекуле  $\text{NH}_3$  имеет три неспаренных (валентных) электрона на  $2p$  - орбитали, они располагаются в пространстве под углом друг к другу, при этом происходит перекрывание каждой из них с  $s$  - орбиталью атома водорода. При этом образуется пространственная конфигурация тетраэдрического типа с атомом азота в вершине тетраэдра. Его электроотрицательность  $\text{ЭО} = 3,0$ . Векторное сложение дипольных моментов трех связей  $\text{N}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$  ( $\mu_{\text{св}} = 1,66$  Д) дает ненулевое значение собственного дипольного момента молекулы ( $\mu_{\text{с}} = 1,46$  Д).

Одна  $s$ - и одна  $p$ - орбитали атома углерода в молекуле  $\text{CO}_2$  подвергаются гибридизации  $sp$ - типа, они располагаются в пространстве под углом  $180^\circ$ . Это приводит к линейной конфигурации молекулы ( $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ ), вектора дипольных моментов связей  $\text{C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$  ( $\mu_{\text{св}} = 2,70$  Д) направлены навстречу друг другу, и суммарный дипольный момент молекулы равен нулю. Таким образом, из перечисленных молекул собственный дипольный момент отсутствует только у молекулы  $\text{CO}_2$ .

Пример 6

Какой тип гибридизации атомных орбиталей бериллия (Be) осуществляется в молекуле фторида бериллия ( $\text{BeF}_2$ )?

Решение:

Электронная конфигурация атома бериллия в основном состоянии записывается как  $1s^2 2s^2$ , то есть у атома отсутствуют неспаренные (валентные) орбитали. Химические связи может образовывать лишь атом, находящийся в возбужденном состоянии ( $\text{Be}^*$ ) с конфигурацией  $1s^2 2s^1 2p^1$  и имеющий по одному неспаренному электрону на 2s- и на 2p- орбиталях. Электроны на этих двух орбиталях подвергаются гибридизации по sp- типу. Этот тип гибридизации дает линейную конфигурацию молекулы  $\text{BeF}_2$  (валентный угол  $180^\circ$ ).

Пример 7

Из каких компонентов складывается поляризуемость полярной молекулы в переменном электромагнитном поле высокой частоты (частоты видимого света)?

Решение:

В целом, поляризуемость полярной молекулы включает в себя электронную, атомную и ориентационную компоненты:

$$\alpha = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{ор}} .$$

Однако по мере повышения частоты электромагнитного поля последовательно не успевают осуществляться сначала поляризуемость, связанная с ориентацией полярных молекул вдоль силовых линий меняющегося электрического поля ( $\alpha_{\text{ор}}$ ), затем атомная поляризуемость ( $\alpha_{\text{ат}}$ ), связанная со смещением ядер. При частотах, соответствующих видимому диапазону электромагнитных колебаний, сохраняется только электронная компонента поляризуемости ( $\alpha_{\text{эл}}$ ).

### **Вопросы и задачи для самопроверки и подготовки к контрольной работе**

1. Каковы основные условия образования химической связи?
2. Чем отличаются атомы от молекул?
3. Изобразите потенциальную кривую, характеризующую образование молекул водорода из атомов. Что обуславливает изменение энергии в зависимости от расстояния?
4. Запишите уравнение, связывающее ориентационную поляризуемость с температурой.
5. Диэлектрическая постоянная неполярного вещества равна 2,3. Чему равен показатель преломления этого вещества?

6. Что такое ковалентная связь?
7. Каковы основные положения метода ВС?
8. В чем заключается принцип максимального перекрывания орбиталей? Какие типы перекрывания приводят к образованию химической связи, в каких случаях отсутствует возможность ее образования?
9. Как трактуется валентность в рамках метода ВС?
10. Какова валентность элементов второго периода? Изобразите схемы энергетические диаграммы атомов.
11. Что такое возбужденное состояние атома? Приведите примеры молекул, при образовании которых атом переходит в возбужденное состояние.
12. Что такое порядок связи? Чему равен порядок связи в молекулах:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ?
13. Объясните разницу между  $\sigma$ - и  $\pi$ - связями. Приведите примеры молекул, содержащих только  $\sigma$ -связи, а также  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи одновременно.
14. В чем сущность донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи? Приведите примеры молекул с такими связями.
15. Какие связи называют ковалентными неполярными, а какие – ковалентными полярными?
16. В чем сущность насыщенности ковалентной связи?
17. Что понимают под направленностью ковалентной связи? Приведите примеры молекул с различной геометрической структурой.
18. Что такое энергия и длина химической связи?
19. Запишите химические формулы молекул галогенидов водорода в порядке увеличения энергии химической связи. Покажите стрелкой, в каком направлении увеличивается длина связи.
20. Какие типы колебаний возможны в двух- и трехатомных молекулах? Чем определяется частота этих колебаний?
21. Что понимают под гибридизацией атомных орбиталей? Приведите примеры молекул с различными типами гибридизации.
22. Сравните строение молекул оксида углерода (IV) и воды?
23. Какие типы гибридизации характерны для молекул тетрафторметана ( $\text{CF}_4$ ) и сероокиси углерода ( $\text{COS}$ )? Изобразите конфигурацию этих молекул и укажите характер перекрывания орбиталей ( $\sigma$  - и  $\pi$  - связи).
24. Какие типы гибридизации характерны для молекул метана ( $\text{CH}_4$ ) и этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )? Изобразите конфигурацию этих молекул и укажите характер перекрывания орбиталей ( $\sigma$  - и  $\pi$  - связи).

25. Какие типы гибридизации характерны для молекул ацетилена ( $C_2H_2$ ), тетрахлорметана ( $CCl_4$ )? Изобразите конфигурацию этих молекул и укажите характер перекрывания орбиталей ( $\sigma$ - и  $\pi$ - связи).

26. Приведите примеры линейных молекул.

27. Могут ли трехъядерные молекулы быть линейными? Приведите примеры.

28. Приведите два примера трехъядерных молекул, одна из которых характеризуется линейным строением, а другая - угловым строением.

29. Чем определяются углы между связями в молекуле?

30. Почему валентные углы в молекуле воды несколько больше  $90^\circ$ ?

31. Какие элементы и операции симметрии вам известны?

32. Изобразите конфигурации трех молекул с различной симметрией.

33. В каком случае атом углерода является асимметрическим?

34. Что такое оптическая активность?

35. Обладает ли оптической активностью хлороформ ( $CHCl_3$ )? Ответ обоснуйте.

36. Назовите основные положения метода МО? Назовите отличия этого метода от метода ВС.

37. В чем различие между связывающими, разрыхляющими орбиталями? Изобразите пространственные конфигурации  $\sigma$ - к  $\pi$ - связывающих и разрыхляющих орбиталей.

38. Как изменяется порядок связи в простых двухатомных молекулах, образованных атомами элементов второго периода?

39. Объясните, почему энергия связи в частицах  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $H_2^-$  сначала возрастает, а затем уменьшается (256, 436, 14,5 кДж/моль)? Как изменяется при этом длина связи?

40. Почему при отрыве электрона от молекулы азота длина связи увеличивается, а при отрыве от молекулы кислорода уменьшается? Как изменяется при этом энергия связи?

41. Запишите последовательность заполнения молекулярных орбиталей в молекуле оксида углерода CO. Чему равен порядок связи в этой молекуле?

42. Укажите последовательность заполнения молекулярных орбиталей в молекуле NO. Чему равен порядок связи в этой молекуле? В какой молекуле - CO или NO - длина связи больше?

43. Как изменяются магнитные свойства молекул при удалении электрона из молекулы оксида углерода (II)?

44. Как изменяются магнитные свойства молекул при удалении электрона из молекулы оксида азота (II)?
45. Какая из частиц –  $\text{H}_2^+$  или  $\text{H}_2^-$  - обладает большей энергией связи?
46. Какая из частиц –  $\text{H}_2^+$  или  $\text{H}_2^-$  - обладает большей длиной связи?
47. Длина связи в молекуле CO равна 0,113 нм, а в молекуле NO составляет 0,115 нм. В какой из указанных молекул порядок связи и энергия связи больше?
48. Энергия связи в молекулах, образованных атомами элементов пятой группы  $\text{N}_2$ ,  $\text{P}_2$ ,  $\text{As}_2$ ,  $\text{Sb}_2$ ,  $\text{Bi}_2$ , соответственно равны (кДж/моль): 946,0; 485,7; 361,0; 296,0; 197,0. Какая из молекул является наиболее прочной? Как изменяется длина связи в ряду этих молекул?
49. Что понимают под ионным характером ковалентной связи?
50. Что такое электроотрицательность, от каких факторов она зависит?
51. Исходя из значений электроотрицательности элементов, вычислите степени ионности в следующих молекулах: HF, HCl, HBr, HI.
52. Что такое степень окисления? Чему равны степени окисления азота в следующих соединениях:  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ?
53. Какое свойство химической связи характеризует дипольный момент? В каких единицах его выражают?
54. В каких условиях у молекул возникает индуцированный дипольный момент? От каких факторов зависит его величина?
55. Вычислите дипольный момент молекулы HBr, если длина химической связи в молекуле равна 0,141 нм (степень ионности связи в молекуле HBr  $\delta = 12\%$ ).
56. Вычислите дипольный момент молекулы HI, если длина химической связи в молекуле равна 0,161 нм (степень ионности в HI  $\delta = 5\%$ ).
57. Что такое поляризация вещества и что такое поляризуемость молекулы?
58. Что такое молярная поляризация вещества? Из каких составляющих она складывается?
59. Какая из перечисленных молекул имеют наибольшую поляризуемость:  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , HCl, HBr, HI?
60. Какие экспериментальные методы определения дипольных моментов вам известны?
61. Чем обусловлено межмолекулярное взаимодействие. Какие механизмы этого взаимодействия вам известны? От каких факторов зависит энергия каждого из этих взаимодействий?

62. Чем обусловлено дисперсионное взаимодействие между молекулами? Приведите примеры веществ, для которых характерно только дисперсионное взаимодействие.

63. Какие два вида связей между частицами можно выделить в жидком хлориде водорода? Отличаются ли эти связи по энергии?

64. В чем состоят характерные особенности водородной связи? Для каких взаимодействий водородная связь наиболее характерна?

65. В каких из перечисленных ниже веществ проявляется водородная связь в жидком состоянии:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HI}$ ?

66. Чем можно объяснить тот факт, что при обычных условиях вода  $\text{H}_2\text{O}$  представляет собой жидкость, а сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  – газ?

67. В чем различие между ковалентной связью и водородной?

68. Как объяснить, что температура кипения фторида водорода ( $\text{HF}$ ) выше, чем йодида водорода ( $\text{HI}$ )?

69. Какого типа связь в молекуле  $\text{NaCl}$ ?

70. Какого типа связь в молекуле  $\text{HI}$ ?

71. Почему сера способна образовывать связи сразу с шестью атомами фтора (в  $\text{SF}_6$ ), а кислород – максимум, с двумя (в  $\text{OF}_2$ )?

72. Что представляют собой резонансные структуры?

73. Каково геометрическое строение каждой из следующих молекул  $\text{BrO}_3$  и  $\text{CHCl}_3$ ?

74. Каково геометрическое строение каждой из следующих молекул и ионов:  $\text{ClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ?

75. Дипольный момент двухатомной молекулы  $\text{KBr}$  равен 10,41 Д, а молекулы  $\text{KCl}$  10,27 Д. В какой из этих молекул связь имеет большую степень ионности?

76. В какой из молекул  $\text{Li}_2$  или  $\text{H}_2$  энергия связи меньше? Почему?

77. Почему молекула  $\text{O}_2$  обладает парамагнитными свойствами, а молекула  $\text{N}_2$  – нет? Дайте ответ, основываясь на рассмотрении электронных конфигураций основного состояния этих молекул.

78. Какие из следующих молекул обладают парамагнетизмом:  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ?

79. Какова электронная конфигурация двухатомного иона  $\text{Cl}_2^-$ ? Парамагнитен ли этот ион?

80. Вычислите в килограммах массу каждой из молекул:  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$ .

81. Сравните строение молекул фторида бора  $\text{BF}_3$  и аммиака  $\text{NH}_3$ ?

82. Чему равен порядок связи в ионе  $\text{Li}_2^+$ ? Обладает ли этот ион парамагнитными свойствами?

83. У какой молекулы, LiH или CsH, степень ионности связи выше? Какая из них должна иметь больший дипольный момент?

84. Какая из молекул, CS<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>S, должна обладать большим значением дипольного момента? Ответ объясните.

85. Вычислите дипольный момент хлористого водорода в единицах Дебая, если известно, что эффективный заряд диполя равен 0,17, а длина химической связи  $1,27 \cdot 10^{-10}$  м.

86. Каким значением дипольного момента характеризуется центросимметричная молекула?

87. Показатель преломления четыреххлористого углерода равен 1,4573, плотность при 20 °С составляет 1,595 г/см<sup>3</sup>, мольная масса равна 153,84. Рассчитайте мольную рефракцию вещества.

88. Объем, занимаемый веществом в конденсированном состоянии при определенных условиях, равен 60,0 см<sup>3</sup>/моль. Каков собственный объем всех молекул, если диэлектрическая постоянная этого вещества 2,0?

89. Какой тип гибридизации в молекуле этилена (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)? Поясните энергетической диаграммой.

90. Запишите уравнение Лоренца-Лорентца. Расшифруйте входящие в него величины.

91. Запишите последовательность заполнения молекулярных орбиталей в цианид-ионе (CN<sup>-</sup>).

92. Какие виды движения молекул обуславливают возникновение молекулярных спектров? В каком участке спектра они наблюдаются?

93. Чему равен дипольный момент молекулы метана (CH<sub>4</sub>)? Из каких составляющих складывается ее поляризуемость?

94. Ионные радиусы цезия и хлора равны 0,169 и 0,181 нм соответственно. Какова длина связи в молекуле CsCl?

95. Может ли существовать молекула неона (Ne<sub>2</sub>) в основном состоянии? Обоснуйте ответ.

96. Запишите последовательность заполнения электронами молекулярных орбиталей в молекуле натрия (Na<sub>2</sub>).

97. Изобразите строение молекулы аммиака (NH<sub>3</sub>). Обозначьте векторами дипольные моменты связей. Полярна ли эта молекула?

98. Сформулируйте условия образования химической связи.

99. Назовите основные характеристики химической связи.

100. Сформулируйте основные положения метода молекулярных орбиталей.

101. Что называют ионной связью?

102. Что собой представляет мольная рефракция?
103. Как зависит ориентационная поляризация от температуры?
104. Какая (или какие) из названных молекул обладают дипольным моментом:  $Cl_2$ , HF,  $Cl_2$ ?
105. Из каких составляющих складывается общая поляризация полярного вещества в поле низкой и высокой частоты?
106. Указать тип гибридизации атомных орбиталей бора, предполагаемых в молекуле хлорида бериллия ( $BeCl_2$ )?
107. Укажите атом, к которому смещена электронная плотность в молекуле RbBr?
108. В какой из молекул (KF или KCl) степень ионности связи выше?
109. Как изменится по сравнению с исходным угол вращения плоскости поляризации света, проходящего через оптически активное вещество после увеличения толщины кюветы с раствором этого вещества в пять раз?
110. Каков тип взаимодействия между молекулами фтористого водорода в жидком состоянии?
111. Какой тип взаимодействия между частицами в жидком состоянии йодистого водорода HI является преобладающим?
112. Какова пространственная конфигурация молекулы селенистого водорода  $H_2Se$  ?
113. Укажите атом, на котором сосредоточен положительный эффективный заряд в молекуле CsH ?
114. Изменяется ли, и если да, то как, ионный радиус лития в ряду соединений: LiI, LiBr, LiCl?
115. Чему равен порядок связи в молекуле  $Li_2$  ?
116. Какой тип взаимодействия между атомами осуществляется в молекуле KCl?
117. Рассчитайте мольную поляризацию глицерина  $C_3H_8O_3$ , имеющего плотность  $1,26 \text{ г/см}^3$ , а диэлектрическую проницаемость  $\epsilon = 56,20$  (условия стандартные).
118. Рассчитайте поляризуемость одной молекулы глицерина  $C_3H_8O_3$ , если плотность этого вещества составляет  $1,26 \text{ г/см}^3$ , а диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 56,20$  (условия стандартные).
119. Рассчитайте поляризуемость одной молекулы четыреххлористого углерода  $CCl_4$ , если плотность этого вещества составляет  $1,59 \text{ г/см}^3$ , а диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 2,24$  (условия стандартные).
120. Рассчитайте мольную поляризацию четыреххлористого углерода  $CCl_4$ , если радиус одной молекулы его составляет примерно  $3 \text{ \AA}$  (условия стандартные).

121. Запишите последовательность заполнения молекулярных орбиталей в молекуле фторида лития LiF.

122. Проанализируйте конфигурацию молекулы тетрахлорэтилена ( $C_2Cl_4$ ) на основе представлений о гибридизации атомных орбиталей.

123. Проанализируйте конфигурацию молекулы силана ( $SiH_4$ ) на основе представлений о гибридизации атомных орбиталей.

124. Изобразите потенциальную кривую для молекулярного иона водорода ( $H_2^+$ ). Запишите линейную комбинацию атомных орбиталей (МО) для этой частицы.

124. Изобразите потенциальную кривую для молекулы водорода  $H_2$ . Запишите линейную комбинацию атомных орбиталей (МО) для этой частицы.

125. Изобразите строение молекулы арсина ( $AsH_3$ ). Полярна ли эта молекула? Обозначьте векторами дипольные моменты связей и молекулы в целом.

126. Проанализируйте конфигурацию молекулы фреона ( $CHF_3$ ) на основе представлений о гибридизации атомных орбиталей.

## Строение и свойства вещества в конденсированном состоянии

Содержание учебного материала. Агрегатные состояния вещества, их классификация, ближний и дальний порядок структуры. Твердые, жидкие, аморфные тела. Изотропия и анизотропия, их проявления. Аллотропические модификации вещества. Понятие фазы и фазового перехода.

Характеристики пространственной структуры и химической связи в кристаллах. Пространственная решетка, элементарная ячейка, координационное число атомов в решетке. Структурные типы кристаллических решеток различной категории симметрии, решетки О. Бравэ. Классификация кристаллов по типу химической связи.

Ионные кристаллы. Энергия кристалла, константа А. Маделунга, роль взаимодействия удаленных ионов в решетке. Кристаллический ионный радиус. Уравнение А.Ф. Капустинского. Соотношение радиусов ионов и структурный тип ионной решетки. Основные свойства и применения ионных кристаллов.

Металлические кристаллы. Образование энергетических зон у металлов, их перекрывание как причина возникновения металлической связи. Металлические радиусы и плотнейшие упаковки частиц в кристаллах. Типичные свойства металлов.

Ковалентные кристаллы. Строение алмазоподобных кристаллов. Образование запрещенной зоны, валентная зона и зона проводимости. Классификация твердых тел по ширине запрещенной зоны: диэлектрики, полупроводники, металлы.

Полупроводниковые кристаллы. Носители заряда в собственных и примесных полупроводниках, зонные диаграммы. Влияние температуры, облучения квантами света и примесей на свойства полупроводников. Дефекты

структуры в полупроводниковых соединениях. Применение полупроводников в современной технике.

Молекулярные кристаллы, тип связи, структурные типы. Жидкие кристаллы (ЖК). Специфика упорядоченности молекул в ЖК: нематические, холестерические и смектические системы. Свойства ЖК, влияние электрического поля, температуры и давления. Применение ЖК.

Кристаллы со смешанным типом связи.

Излагаемый в данном разделе материал является завершающей ступенью последовательного изучения строения и свойств вещества на основе возрастающей сложности его организации: от изолированных атомов к молекулам и далее – к жидкостям и твердым телам. Именно с жидкими и твердыми телами приходится чаще всего иметь дело в инженерной практике, изучение их строения и свойств закладывает основу для освоения дисциплин материаловедческого и технологического циклов.

Работая над данным разделом, студенты получают представление о химической связи в конденсированных средах (главным образом, в твердых телах), о том, как тип и параметры связи обуславливают структуру вещества, а структура, в свою очередь, макроскопические свойства вещества в конденсированном состоянии.

Основополагающими понятиями в данном разделе курса являются ближний и дальний порядок структуры и связанное с ними представление об анизотропии твердых тел и изотропии жидких и аморфных тел. Тип и параметры химического взаимодействия между структурными единицами определяют строение пространственной решетки кристалла. Важнейшими характеристиками здесь являются энергия и длина химической связи, а также кристаллические радиусы атома (ионные, металлические, ковалентные).

Необходимо различать классификацию твердых тел: по типу химической связи (ионные, ковалентные, молекулярные, металлические, смешанный тип) и по структуре пространственной решетки (кубические, тетраэдрические, тетрагональные, гексагональные и т.д.).

Очень важно обращать внимание на различия в структуре и свойствах твердых тел, жидкостей и жидких кристаллов.

Необходимо понимать разграничение диэлектриков, металлов и полупроводников на основе зонной теории твердого тела.

## Примеры решения задач

### Пример 1.

При измерении в трех взаимно перпендикулярных направлениях показатели преломления образца вещества оказались одинаковыми. Из кристаллического кварца или из кварцевого стекла выполнен этот образец?

Решение:

Кристаллический кварц отличается от кварцевого стекла тем, что структура кварца описывается пространственной решеткой (гексагонального типа), стекло же, как тело аморфное, имеет лишь ближний порядок структуры. Внешне это отличие проявляется в виде анизотропии кристаллического кварца и изотропии – стеклообразного. Явление изотропии состоит в том, что любое свойство тела, в том числе показатель преломления, при измерении в различных направлениях показывает одни и те же значения.

Следовательно, рассматриваемый образец выполнен кварцевого стекла.

Пример 2.

Ковалентный радиус атома германия составляет 0,122 нм. Каково расстояние между соседними атомами в кристаллической решетке германия?

Решение:

Структура кристаллического тела, в том числе с ковалентным типом связи между атомами, может быть представлена в виде системы соприкасающихся сфер. Радиус такой сферы в ковалентном кристалле носит название ковалентного радиуса. Так как сферы соприкасаются, расстояние между их центрами составляет сумму двух радиусов.

Следовательно, расстояние между соседними атомами в кристаллической решетке германия равно 0,244 нм.

Пример 3.

Как влияет на электропроводность пленки беспримесного полупроводника облучение кванта света?

Решение:

Полупроводник без примесей имеет запрещенную энергетическую зону, внутри которой отсутствуют дополнительные (донорные или акцепторные) уровни энергии. Квант света, если энергия его превосходит ширину запрещенной зоны, вызывает переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. В зоне проводимости появляется носитель заряда – электрон, а в валентной – положительно заряженная вакансия, дырка. Электропроводность полупроводника определяется концентрацией электронов и дырок.

Следовательно, электропроводность указанного полупроводника возрастает при облучении квантами света, если энергия их достаточна для преодоления электронами запрещенной зоны.

Пример 4.

Рассчитать энергию кристаллической решетки иодида лития, если ионные кристаллические радиусы лития и йода равны 0,074 нм и 0,216 нм, соответственно.

Решение:

Запишем формулу А.Ф. Капустинского для вычисления энергии кристаллической решетки:

$$E_{\text{кр}} = A \cdot \frac{n \cdot Z_1 \cdot Z_2}{r_a + r_k} \quad (\text{кДж/моль}),$$

где  $A$  - константа, приблизительно равная 100;  $n$  - число ионов в формуле вещества (в данном случае – 2);  $Z_1, Z_2$  – относительные заряды ионов (в данном случае они равны 1);  $r_a$  – радиус аниона (в данном случае он равен 0,216 нм),  $r_k$  – радиус катиона (в данном случае он равен 0,074 нм).

Итак: 
$$E_{\text{кр}} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 1}{0,216 + 0,074} \cdot 100 = 689,7 \text{ кДж/моль}.$$

### **Вопросы и задачи для самопроверки и подготовки к контрольной работе**

1. Являются ли жидкости анизотропными? Ответ обосновать.
2. Что понимается под ближним и дальним порядком структуры?
3. Дайте характеристики агрегатных состояний вещества на основе упорядоченности в расположении структурных элементов (ближний и дальний порядок).
4. Совместимы ли в гомогенной системе ближний и дальний порядок структуры?
5. Кристаллическое твердое тело получают в условиях невесомости. Какую форму - шарообразную или плоскогранную - оно стремится приобрести?
6. Отличаются ли свойства жидкости, если их измерять в различных направлениях?
7. Почему при раскалывании кристалл дает плоские, а стекло – неправильные поверхности скола?
8. Что представляют собой структурные единицы кристаллического твердого тела?
9. Обладают ли смектические жидкие кристаллы дальним порядком структуры?
10. Какой тип химической связи между структурными единицами осуществляется в жидком кристалле?

11. Одинаковы ли показатели преломления, измеренные в направлениях, параллельном и перпендикулярном слою жидкокристаллического вещества?

12. Влияет ли постоянное электрическое поле на ориентацию молекул жидкокристаллического вещества? Ответ обосновать.

13. В какое состояние переходит жидкий кристалл при достаточном нагреве?

14. В какое состояние переходит жидкий кристалл при достаточном охлаждении?

15. Являются ли жидкокристаллические тела анизотропными? В чем это проявляется?

16. Какие типы связи осуществляются в молекулярных кристаллах?

17. Какой тип связи осуществляется в кристаллической решетке льда?

18. Влияет ли поляризуемость молекул, составляющих молекулярный кристалл, на его энергию?

19. Возможно ли образование молекулярного кристалла из неполярных молекул? Ответ обосновать.

20. Может ли вещество, представляющее собой молекулярный кристалл, непосредственно перейти в газообразное состояние? Подтвердите ответ примерами.

21. Назовите тип упорядоченности (ближний, дальний порядок) в молекулярном кристалле.

22. У какого из кристаллов выше энергия кристаллической решетки - у молекулярного или у ковалентного?

23. Возможно ли образование молекулярного кристалла из атомов аргона при достаточно низких температурах?

24. Назовите тип химической связи между атомами в жидком хлористом водороде.

25. Назовите тип химической связи между молекулами водорода в жидком водороде.

26. Назовите тип химической связи между молекулами фторида водорода в жидком состоянии.

27. Какова природа сил водородной связи?

28. Назовите тип химической связи между структурными единицами в кристалле льда.

29. Может ли осуществляться водородная связь между двумя атомами водорода? Поясните ответ.

30. Расположите по порядку возрастания энергии следующие типы химической связи в твердом теле: ковалентная связь; связь Ван-дер-Ваальса; водородная связь;.

31. Какие структурные единицы образуют кристаллическую решетку металла?

32. Какие частицы располагаются в узлах кристаллической решетки алюминия?

33. Какие носители заряда ответственны за электрическую проводимость металлов?

34. Локализованы или нет электроны, отвечающие за химическую связь в металле?

35. Поясните понятие "металлический радиус атома".

36. Чем обусловлена связь между структурными единицами в кристаллах металлов?

37. Изобразите зонную диаграмму и обозначьте энергетические зоны в металлическом кристалле.

38. Участвуют ли ионы металлического кристалла в электрической проводимости?

39. Имеется ли запрещенная зона на зонной диаграмме металлического магния?

40. Имеется ли запрещенная зона на зонной диаграмме металлического калия?

41. Назовите тип упорядоченности (ближний, дальний порядок, отсутствие порядка) в ковалентном кристалле.

42. Зависит ли энергия ковалентного кристалла от расстояния между атомами в решетке?

43. Какой тип связи осуществляется в кристалле германия?

44. Какой тип связи осуществляется в кристалле алмаза?

45. Какого типа связь (металлическая, ковалентная, ионная, межмолекулярная) образуется в кристалле германия?

46. Какого типа частицы располагаются в узлах кристаллической решетки ковалентного кристалла?

47. Расстояние между соседними атомами в кристаллической решетке германия составляет 0,244 нм. Каков ковалентный радиус атома германия?

48. Каково координационное число атома в кристалле кремния?

49. Назовите тип кристаллической решетки алмаза, изобразите элементарную ячейку решетки алмаза.

50. Назовите структурные единицы кристаллической решетки кремния.
51. Имеется ли ионная составляющая ковалентной связи в решетке арсенида галлия (GaAs)?
52. Локализованы или нет электроны в решетке ковалентного кристалла?
53. Какие энергетические зоны различают в ковалентных кристаллах?
54. По какому признаку различаются между собой диэлектрики, металлы, полупроводники?
55. Как изменяется удельное сопротивление собственного полупроводника с температурой? Ответ поясните зонной диаграммой.
56. Какой тип носителей заряда преобладает в германии с примесью мышьяка? Ответ поясните зонной диаграммой.
57. Какие типы химической связи осуществляется в кристалле графита?
58. Какие типы химической связи обуславливают слоистую структуру слюды?
59. Чем обусловлено неравномерное распределение электронной плотности между атомами в ионном кристалле?
60. Как связана энергия ионной решетки с зарядом ионов и с расстоянием между ними? Привести формулу.
61. Какое вещество имеет более высокую температуру кипения, состоящее из молекул  $H_2$  или  $CH_4$ ? Обоснуйте ответ.
62. Какое влияние оказывают водородные связи на температуру кипения жидкостей?
63. Почему алмаз обладает свойствами диэлектрика?

## **Общие закономерности протекания химических процессов**

### Содержание учебного материала.

Энергетика химических процессов. Внутренняя энергия и энтальпия веществ. Энтальпия химической реакции. Энтальпия образования сложного вещества. Законы термохимии. Вычисление энтальпий химических реакций. Зависимость энтальпии реакции от температуры, закон К. Кирхгофа. Энтальпия фазовых переходов.

Понятие об энтропии как мере неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики. Изменение энтропии при химических реакциях. Связь энтропии, энтальпии и свободной энергии Дж. Гиббса. Условие самопроизвольного протекания химического процесса.

Химическое и фазовое равновесие. Влияние изменения окружающих условий на химическое равновесие, принцип А. Ле Шателье. Фазовые переходы. Правило фаз Дж. Гиббса.

Химическая кинетика и равновесие.

Скорость химической реакции, ее экспериментальное определение. Закон действующих масс. Порядок и молекулярность реакции. Кинетика реакций первого и второго порядка. Период полупревращения.

Зависимость скорости реакции от температуры, правило Я. Вант-Гоффа, уравнение С. Аррениуса. Механизмы протекания химических реакций: энергия и энтропия активации. Теория активированного комплекса.

Химическое равновесие, обратимость реакций. Константа равновесия реакции, ее связь с энергией Дж. Гиббса. Связь энтальпии с энергией активации прямой и обратной реакций. Влияние катализатора на скорость реакции.

Основы фотохимии.

Фотофизические процессы, поглощение света веществом. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Принципы теории цветности. Понятие об атомной и молекулярной флуоресценции. Принцип действия лазера.

Фотохимические реакции, их отличие от фотофизических процессов. Актиничное излучение. Законы фотохимии. Квантовый выход фотохимической реакции. Стадии фотохимической реакции, происходящие процессы. Основные типы фотохимических реакций. Фотосинтез в зеленых растениях. Цепные фотохимические реакции разложения веществ.

Фотохимические реакции в атмосфере. Влияние промышленных выбросов на экологическую обстановку.

Изучение данного раздела ориентировано на усвоении понимания механизмов протекания химических реакций, тенденций превращения системы исходных веществ (реагентов) в продукты реакции и их характеристик.

На вопрос о том, возможно ли самопроизвольное протекание процесса в определенном направлении, и если возможно, то какова полнота его протекания (как близко находится система от состояния равновесия), дают ответ химическая кинетика и термодинамика.

Поэтому первая задача при изучении этого раздела состоит в усвоении различия между термодинамическими функциями, такими как внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, и термодинамическими параметрами (давление, объем, температура, количество сообщаемой теплоты, концентрация). Большое значение для охарактеризования реакционной способности различных веществ и практического применения имеют закономерности изменения свободной энергии и константы химического равновесия.

Выводы, полученные на основе термодинамических закономерностей, позволяют получить ответ только на вопрос о возможности (или невозможности) осуществления процесса в данных конкретных условиях. Следует отчетливо представлять себе, что термодинамика не занимается

вопросами реализации такой возможности, не дает ответа на вопросы, касающиеся скорости протекания процесса, его механизма и т.д.

Известно, например, что такая реакция, как синтез воды из водорода и кислорода не осуществляется при простом смешении этих газов, хотя отрицательное значение изменения энергии Гиббса говорит о возможности самопроизвольного ее протекания.

Поэтому изучение второй части данного раздела должно прояснить получение ответа на вопрос, каким путем достигается осуществление возможности самопроизвольного протекания процесса.

Центральным понятием химической кинетики является скорость химической реакции, этому вопросу следует уделить должное внимание. Не менее важно понимание влияния температуры на скорость реакции, выражаемой уравнением Аррениуса.

При изучении явления катализа необходимо усвоить его сущность, разобраться в примерах гомогенного и гетерогенного катализа и научиться объяснять их механизм на основе представлений об энергии активации.

Данный раздел заключается изучением механизмов протекания и кинетики фотохимических реакций.

## Примеры решения задач

### Пример 1.

Вычислить энтальпию реакции получения гидроксида кальция по реакции  $\text{CaO(тв)} + \text{H}_2\text{O(ж)} = \text{Ca(OH)}_2\text{(тв)}$ , если при гидратации 100 г оксида кальция выделилось 1,16 кДж теплоты.

### Решение:

Вычисляем количество теплоты, выделяющейся при гидратации одного моля (56 г/моль) оксида кальция. При гидратации 100 г выделяется 1,16 кДж, при гидратации 56 г, соответственно:

$$x = \frac{56 \cdot 1,16}{100} = 65,3 \text{ кДж.}$$

Согласно I следствию из второго закона термодинамики (закон Гесса) для энтальпий образования продуктов и реагентов реакции:

$$\Delta H^\circ_{\text{РЕАКЦ}} = \Delta H^\circ_{\text{Ca(OH)}_2} - (\Delta H^\circ_{\text{CaO}} + \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Отсюда: 
$$\Delta H^\circ_{\text{Ca(OH)}_2} = \Delta H^\circ_{\text{РЕАКЦ}} + \Delta H^\circ_{\text{CaO}} + \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$$

Находим по таблице [8] значения энтальпий образования CaO и H<sub>2</sub>O, которые равны, соответственно:

$$\Delta H^\circ_{\text{CaO}} = -635,5 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -285,8 \text{ кДж/моль.}$$

Подставляем данные в уравнение для  $\Delta H^\circ_{\text{Ca(OH)}_2}$

$$\Delta H^\circ_{\text{Ca(OH)}_2} = -65,3 - [(-635,5) + (-285,8)] = -856,0 \text{ кДж/моль.}$$

### Пример 2.

Возможна ли при стандартных условиях реакция взаимодействия оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с оксидом серы (VI)  $\text{SO}_3$ ?

### Решение:

Запишем уравнение реакции:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 (\text{ж}) \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Вычислим  $\Delta G^\circ$  для этой реакции по уравнению:

$$\Delta G^\circ_{\text{реак.}} = \Delta G^\circ_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} - (\Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3\Delta G^\circ_{\text{SO}_3}).$$

Из приложения 2 находим значения энергии Гиббса при образовании  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ :

$$\Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1578,0 \text{ кДж/моль; } \Delta G^\circ_{\text{SO}_3} = -368,4 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = -3091,9 \text{ кДж/моль.}$$

Подставляем эти данные в уравнение для расчета  $\Delta G^\circ$  реакции:

$$\Delta G^\circ_{\text{реак.}} = -3091,9 - [-1578,0 + 3 \cdot (-368,4)] = -408,7 \text{ кДж/моль.}$$

Самопроизвольная реакция возможна, так как изменение энергии Гиббса для нее отрицательно.

### Пример 3.

Укажите, в каком направлении при равных условиях возможно протекание следующих реакций:



Объясните, почему, несмотря на потенциальную возможность, в действительности они не протекают? При вычислении воспользуйтесь следующими данными:

$$\Delta G^\circ_{\text{SO}_3} = -368,4 \text{ кДж/моль; } \Delta G^\circ_{\text{SO}_2} = -300,2 \text{ кДж/моль, } \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = -120,5 \text{ кДж/моль.}$$

### Решение:

Вычислим  $\Delta G^\circ_{\text{реак.}}$  для реакции "а":

$$\Delta G^\circ_{\text{реак.}} = \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} = -237,3 - (-120,5) = -116,8 \text{ кДж/моль; } \Delta G^\circ_{\text{O}_2} =$$

0.

Аналогичным образом вычислим  $\Delta G^\circ$  для реакции "б":

$$\Delta G^\circ_{\text{реак.}} = \Delta G^\circ_{\text{SO}_2} - \Delta G^\circ_{\text{SO}_3}.$$

$$\Delta G^\circ_{\text{реак.}} = -300,2 - (-368,4) = +68,2 \text{ кДж/моль.}$$

Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция "а" может самопроизвольно протекать в направлении, соответствующем указанной записи, т.е. слева направо, поскольку  $\Delta G^\circ$  для такого направления меньше нуля.

Для реакции "б", наоборот, возможно только обратное направление, т.е. справа налево, так как в этом случае будет происходить понижение значения  $\Delta G^\circ$  (в этом направлении  $\Delta G^\circ$  будет меньше нуля).

Справедливость таких заключений можно подтвердить вычислением константы равновесия для каждой из этих реакций по известной формуле:

$$\Delta G^\circ = -2,3 RT \lg K.$$

$$2,3RT = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 = 5,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 5,7 \text{ кДж/моль}$$

Для реакции "а":

$$\lg K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = (-116,8) / (-5,7) = 20,47.$$

Тогда  $K \cong 10^{20}$  ( $K \gg 1$ ), значит, равновесие реакции сильно смещено вправо.

Для реакции "б" аналогично:

$$\lg K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -68,2 / 5,7 \cong -12,$$

а  $K = 10^{-12}$  ( $K < 1$ ), равновесие смещено влево.

Практически же ни реакция "а" в прямом направлении, ни реакция "б" в обратном направлении при стандартных условиях не проходят вследствие кинетических препятствий, т. е. из-за малых скоростей их протекания. Прохождение этих реакций обеспечивается только при использовании катализаторов.

#### Пример 4.

Чему равны стандартные изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии для реакции:



Благоприятствуют ли энтальпийный и энтропийный факторы протеканию этой реакции в прямом направлении или же, наоборот, препятствуют ему?

#### Решение:

Самопроизвольность протекания реакции определяется величиной и знаком  $\Delta G^\circ$ :  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Используя данные приложения 2 находим:

$$\Delta G^\circ = (-16,64) - 3(0,0) - (0,0) = -16,64 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H^\circ = (-46,19) - 3(0,0) - (0,0) = -46,19 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^\circ = (192,5) - 3/2(130,59) - 1/2(191,49) = -99,13 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль.}$$

и, следовательно, при 298 К  $T\Delta S^\circ = -29,54 \text{ кДж/моль.}$

Выделение 46,19 кДж теплоты благоприятствует протеканию реакции, но из этой величины нужно вычесть 29,54 кДж, поскольку продукты значительно больше упорядочены, чем реагенты, и имеют на 99,13 Дж/К·моль более низкую энтропию по сравнению с реагентами. Другими словами, из 46,18 кДж высвобождаемой теплоты 29,54 кДж расходуется на создание более упорядоченной системы.

### Пример 5.

Энтальпия реакции разложения молекулы хлористого водорода HCl на атомы составляет +92,3 кДж/моль. Чему равны энтальпия образования молекулы HCl и энергия связи в ней (кДж/моль)?

### Решение:

Реакция разложения данного соединения на атомы записывается таким образом:  $\text{HCl} \rightarrow \text{H} \cdot + \text{Cl} \cdot$ . Положительный знак энтальпии этой реакции свидетельствует о том, что данный процесс требует затраты энергии. Согласно первому закону термодинамики, тепловой эффект реакции образования сложного вещества из простых равен по абсолютному значению, но противоположен по знаку тепловому эффекту реакции разложения данного соединения на простые вещества:  $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -\Delta H^\circ_{\text{разл}}$ . Таким образом, энтальпия образования молекулы HCl  $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -92,3$  кДж/моль.

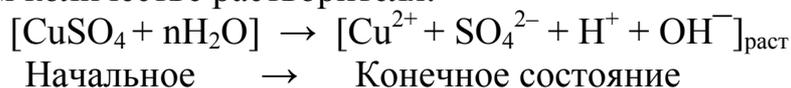
Энергия связи, по определению, есть та минимальная энергия, которую необходимо затратить для разрушения связи и удаления атомов на бесконечное расстояние друг от друга. (см. раздел 3.1: Энергетическое условие возникновения химической связи и ее энергия). Следовательно, энтальпия реакции разложения молекулы хлористого водорода HCl на атомы и есть энергия связи в этой молекуле  $E_{\text{св}} = \Delta H_{\text{разл}} = +92,3$  кДж/моль.

### Пример 6.

Энтальпия растворения медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  равна  $-77,8$  кДж/моль, а энтальпия реакции гидратации сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  (энтальпия перехода  $\text{CuSO}_4$  в  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) составляет  $+11,7$  кДж/моль. Вычислите энтальпию (кДж/моль) растворения  $\text{CuSO}_4$ .

### Решение:

Для решения здесь следует непосредственно применить второй закон термодинамики: Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или при постоянном объеме, не зависит от числа, последовательности и характера ее промежуточных стадий, но определяется только начальным и конечным состоянием системы. В данном случае начальное состояние системы включает в себя безводный сульфат меди  $\text{CuSO}_4$  и воду. Конечное состояние - это раствор, содержащий ионы, распределенные в преобладающем количестве растворителя:



Медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  представляет собой кристаллогидрат, включающий в себя всего лишь пять молекул воды. Образование этого соединения можно рассматривать как промежуточную стадию на пути к конечному состоянию - к раствору:



Начальное  $\rightarrow$  Промежуточная стадия  $\rightarrow$  Конечное состояние

Следуя второму закону термодинамики, для данного случая можно утверждать, что энтальпия процесса растворения безводного кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4$  (переход из начального в конечное состояние) будет представлять собой сумму энтальпий двух названных промежуточных стадий (реакции гидратации сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  и процесса растворения полученного кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ):

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -77,8 + (+11,7) = -66,1 \text{ кДж/моль.}$$

Отрицательное значение энтальпии свидетельствует о том, что растворение безводного кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4$  является экзотермическим процессом, то есть оно сопровождается выделением теплоты, что и наблюдается на опыте.

### Пример 7.

При взаимодействии 1 моля газообразного водорода ( $\text{H}_2$ ) и 1 моля газообразного брома ( $\text{Br}_2$ ) выделилось 72,6 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования (кДж/моль) газообразного бромидоводорода ( $\text{HBr}$ ).

### Решение:

При решении данной задачи следует исходить из самого понятия энтальпии образования  $\Delta H^\circ_{\text{обр.298}}$  – это есть тепловой эффект реакции образования сложного вещества из простых, при этом энтальпия образования простых веществ считается равными нулю. Запишем уравнение данной реакции:  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ . Как следует из этой записи, один моль водорода и один моль брома дают в результате реакции два моля бромистого водорода. В то же самое время стандартная энтальпия образования есть величина, приведенная к стандартным условиям, которые предполагают отнесение характеристик процесса именно к одному молю вещества. Поэтому в данном случае приведенное в условии значение теплоты процесса нужно поделить на два. В условии задачи указано также, что теплота в данной реакции выделяется, то есть она является экзотермическим процессом, для таких реакций тепловой эффект имеет отрицательное значение. Итак, стандартная энтальпия образования газообразного бромидоводорода  $\text{HBr}$  равняется:

$$\Delta H^\circ_{\text{обр.298}} = -72,6 / 2 = -36,3 \text{ кДж/моль.}$$

### Пример 8.

Как изменится скорость реакции:  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ , если уменьшить в два раза объем сосуда, в котором она протекает при сохранении прежних количеств вещества? Кинетическое уравнение реакции  $v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$ .

Решение:

До изменения объема сосуда скорость реакции  $V_1$  можно вычислить следующим образом (по закону действующих масс):

$$v_1 = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

При уменьшении объема сосуда в два раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в два раза. Скорость реакции  $V_2$  в этом случае будет равна:

$$v_2 = k \cdot (2C_{\text{NO}})^2 \cdot (2C_{\text{O}_2}) = 8k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Поделив друг на друга полученные выражения для скоростей, находим, что скорость этой реакции возрастет в 8 раз.

Пример 9.

Вычислить энергию активации реакции первого порядка, константа скорости которой при 273 К равна  $4,04 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а при 280 К равна  $7,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

Решение:

Обозначим константу скорости при 273 К через  $k_1$ , а при 360 К - через  $k_2$ . Из уравнения Аррениуса  $k = A \cdot \exp(-\Delta E_a / RT)$ .

Поделив одну константу на другую и проведя логарифмирование, можно получить следующую зависимость:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Заменив в этом уравнении натуральный логарифм на десятичный и подставив значения всех постоянных величин, получим:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E_a \cdot (T_2 - T_1)}{19,147 \cdot T_1 \cdot T_2},$$

откуда энергия активации  $\Delta E_a$  равна:

$$\Delta E_a = \frac{\lg(k_2 / k_1) \cdot 19,147 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

$$\Delta E_a = \frac{\lg(7,72 / 4,04) \cdot 19,147 \cdot 273 \cdot 280}{280 - 273} =$$

$$= \frac{\lg(1,91) \cdot 19,147 \cdot 273 \cdot 280}{7} = 58753 \text{ Дж/моль} = 58,753 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 10.

Чему равна константа равновесия реакции окисления оксида азота (II) до оксида азота (IV), если при 538 К и начальных концентрациях  $C_{\text{NO}} = 0,0018$  моль/л и  $C_{\text{O}_2} = 0,0016$  моль/л в оксид азота (IV) превращается 80% оксида азота (II).

Решение:

Запишем уравнение реакции окисления оксида азота (II):



Константу равновесия вычислим по уравнению:

$$K_c = \frac{C_{\text{NO}_2}}{C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2}^{1/2}},$$

где  $C_{\text{NO}}$ ,  $C_{\text{NO}_2}$ ,  $C_{\text{O}_2}$  – равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции.

Вычислим эти равновесные концентрации. По условию, в продукт реакции превращается 80% оксида азота (II), тогда в момент равновесия концентрация его будет равна:

$$C_{\text{равн.}} = C_{\text{нач.}} - C_{\text{израсх.}}$$

$$C_{\text{равн.}} = 0,0018 - 0,8 \cdot 0,0018 = 0,00036 \text{ моль/л.}$$

Из уравнения реакции видно, что на образование одного моля  $\text{NO}_2$  расходуется 0,5 моля кислорода. Следовательно, равновесная концентрация  $\text{O}_2$  составит:

$$C_{\text{равн.}} = 0,0016 - 0,5 \cdot 0,8 \cdot 0,0018 = 0,00088 \text{ моль/л.}$$

Равновесная концентрация  $\text{NO}_2$  составит 80% от начальной концентрации  $\text{NO}$ , т.е.  $0,0018 \cdot 0,8 = 0,00144$  моль/л. Подставим вычисленные значения равновесных концентраций в уравнение для константы равновесия:

$$K_c = \frac{(0,00144)}{(0,00036)(0,00088)^{1/2}} = 134.$$

Пример 11.

Как изменится скорость реакции второго порядка при увеличении давления в системе в 3 раза?

Решение:

Реакции второго порядка описываются кинетическим уравнением вида  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ , или  $v = k \cdot [A]^2$ . Для газовых реакций уравнение состояния для  $v$  молей вещества записывается как:  $PV = \nu RT$ , или  $P = (v / V) \cdot RT$ , что соответствует записи  $P = c_{\text{мол}} \cdot RT$ , то есть для газовых реакций давление прямо пропорционально концентрации реагирующего вещества. Таким образом, увеличение давления в системе в 3 раза соответствует повышению концентрации реагирующих веществ в 3 раза. Поскольку второй порядок реакции входит в кинетическое уравнение во второй степени, то скорость данной реакции возрастет в итоге в  $3^2 = 9$  раз.

Пример 12.

Определить молекулярность реакции:  $\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{HF}$ .

Решение:

По определению, молекулярность есть количество молекул, вступающих в непосредственное взаимодействие в ходе реакции. Очевидно, в данном случае кинетика и протекание реакции определяются взаимодействием именно двух молекул -  $\text{H}_2$  и  $\text{F}_2$ . Таким образом, молекулярность данной реакции равна двум.

Пример 13.

Какая часть светового потока поглощается раствором, оптическая плотность которого равна 2?

Решение:

Оптическая плотность вычисляется по формуле:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T},$$

где  $I_t$  – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор,  $I_0$  – интенсивность падающего светового потока,  $T$  – оптическое пропускание раствора.

Подставляем данные по условию задачи:  $\lg (1/T) = 2$ ;

$$D = \frac{1}{T} = 10^2,$$

отсюда  $T = 10^{-2} = 0,01$ .

Поглощение образца находится как:  $A = 1 - T = 0,99$ .

Таким образом, раствором поглощается 99% падающего излучения.

Пример 14.

На кювету с раствором, имеющим оптическую плотность равную 3, падает  $10^{20}$  квантов света. Сколько квантов света проходит сквозь кювету без поглощения?

Решение:

По определению, оптическая плотность есть  $D = \lg (I_0 / I_t) = \lg (1/T)$ , где  $I_t$  – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор,  $I_0$  – интенсивность падающего светового потока,  $T$  – оптическое пропускание раствора.

Подставляем данные по условию задачи:  $D = \lg (1/T) = 3$ , отсюда  $1/T = 1000$ , а  $T = 0,001$ .

Следовательно, раствор будет пропускать одну тысячную часть светового потока, это в данном случае соответствует  $0,001 \cdot 10^{20} = 10^{17}$  квантов света.

Пример 15.

На первой стадии фотохимической реакции молекулы поглощают кванты актиничного излучения с длиной волны 355 нм. Как изменится энергия этих молекул?

Решение:

Согласно второму закону фотохимии, одной молекулой вещества поглощается только один квант света, следовательно, на первой стадии фотохимической реакции энергия поглощаемого кванта актиничного излучения полностью сообщается молекуле, которая становится при этом возбужденной частицей.

Энергия кванта света, необходимого для фотохимического превращения, рассчитывается по уравнению Планка:  $E_{\text{кв}} = hc / \lambda$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света,  $\lambda$  – длина волны излучения.

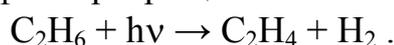
Подставляя данные в уравнение Планка, получаем:

$$E_{\text{кв}} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ м/с} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}}{355 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 5,9 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Таким образом, на первой стадии фотохимической реакции молекула, поглотив квант света, увеличит свою энергию именно на эту величину  $5,9 \cdot 10^{-19}$  Дж, что составляет  $5,9 \cdot 10^{-19} / 1,6 \cdot 10^{-19} = 3,7$  эВ.

Пример 16.

Рассчитайте энергию кванта света (Дж) актиничного излучения с длиной волны 310 нм, вызывающего фотопревращение этана в этилен:

Решение:

Энергия кванта света, необходимого для фотохимического превращения, рассчитывается по уравнению Планка:  $E_{\text{кв}} = hc / \lambda$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света,  $\lambda$  – длина волны излучения.

Подставляя данные в уравнение Планка, получаем:

$$E_{\text{кв}} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ м/с} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}}{310 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 6,4 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

## Вопросы и задачи для самопроверки и подготовки к контрольной работе

1. Дайте краткое определение термодинамической системы, укажите виды систем, с которыми имеют дело в химии. Что понимается в химии под "фазой" и "системой"?
2. Что такое внутренняя энергия, от каких факторов она зависит?
3. В чем сущность первого закона термодинамики?
4. Что такое тепловой эффект химической реакции, в каких единицах он измеряется?
5. Из математической записи закона сохранения энергии выведите выражение для теплового эффекта реакции при постоянном объеме.
6. Что такое энтальпия, какова ее связь с внутренней энергией системы?
7. Можно ли определить абсолютное значение внутренней энергии и энтальпии?
8. Как вычислить изменение энтальпии вещества при нагревании его до определенной температуры?
9. В чем сущность закона Гесса? Приведите примеры, иллюстрирующие этот закон.
10. Что такое стандартная энтальпия образования в вещества? Как можно определить эту характеристику экспериментально?
11. Как можно вычислить изменение стандартной энтальпии химической реакции?
12. Вычислите изменение стандартной энтальпии реакции магния с оксидом углерода (IV), в результате которой образуется оксид магния и графит.
13. Вычислите стандартную энтальпию реакции восстановления оксида железа (III) цинком. Какая энергия выделится при восстановлении 1 кг оксида железа?
14. Как теоретически определить стандартную энтальпию образования этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), если синтез его из простых веществ экспериментально осуществить нельзя? Проведите соответствующие вычисления.

15. Вычислите стандартную энтальпию реакции соединения хлора с водородом, если известны энергии связи в водороде, хлоре, хлористом водороде:  $-436$  кДж/моль;  $-243$  кДж/моль;  $-431$  кДж/моль.

16. Что такое "энтальпия реакции" и "энтальпия образования"? В каком случае эти понятия тождественны?

17. Энтальпия образования оксида серы (IV) равна  $-297$  кДж/моль, а энтальпия образования оксида серы (VI) равна  $-395$  кДж/моль. Чему равна энтальпия реакции окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI)?

18. Чему равна энтальпия реакции горения: а) метана, б) ацетилена? При сгорании какого из этих газов выделится большее количество теплоты, если известно, что энтальпия образования метана равна  $-75$  кДж/моль, а энтальпия образования ацетилена  $+227$  кДж/моль? Условия стандартные.

19. В каком случае при горении метана выделится больше теплоты: а) если одним из продуктов горения будет водяной пар; б) если одним из продуктов горения будет вода? Ответ, обосновать, не прибегая к вычислениям.

20. Энтальпия образования оксида углерода (II) равна  $-110$  кДж/моль, а энтальпия образования оксида углерода (IV) равна  $-393$  кДж/моль. Чему равна энтальпия реакции горения оксида углерода (II)?

21. В чем состоит принцип Бертелло – Томсена? В каких случаях этот принцип не получает подтверждения?

22. Что такое энтропия, в каких единицах измеряется эта функция?

23. Как формулируется второй закон термодинамики?

24. Не производя вычислений, укажите, в каких из нижеприведенных процессов энтропия возрастает:

а)  $C(тв) + CO_2(г) = CO(г)$ ;                      б)  $HCl(г) + O_2(г) = CaCO_3(тв)$ ;

в)  $NH_4NO_3(тв) = N_2O(г) + 2H_2O(г)$ ;        г)  $BaCO_3(тв) = BaO(тв) + CO_2(г)$ ;

д)  $CaO(тв) + O_2(г) = CaCO_3(тв)$ ;        е)  $C(тв) + 2H_2(г) = CH_4(г)$ .

25. Чем определяется направление самопроизвольных процессов в изолированной системе?

26. Что определяет возможность самопроизвольного протекания химического процесса в заданном направлении?

27. Что такое свободная энергия Гиббса? Как связана эта функция с другими термодинамическими функциями?

28. Что такое стандартная энергия Гиббса образования вещества, стандартная энергия Гиббса реакции?

29. Какая термодинамическая функция определяет направление протекания самопроизвольного процесса при низких температурах?

30. Что является критерием направления протекания химического

процесса при высоких температурах?

31. Составьте уравнения реакций оксида углерода (IV) со следующими оксидами: а) BeO; б) MgO; в) CaO; г) BaO. Вычислите стандартную энергию Гиббса для каждой реакции.

32. Как связана энергия Гиббса реакции с другими термодинамическими функциями?

33. Как изменяется энергия Гиббса реакций с водой основных оксидов, образуемых щелочными металлами? Какой вывод на основе этого можно сделать о характере изменения основных свойств этих оксидов?

34. Изменение энергии Гиббса какой реакции при стандартных условиях больше: а) CaO + CO<sub>2</sub>; б) CaO + SiO<sub>2</sub>? Изменится ли движущая сила этих реакций при 1000 К? Ответ обосновать.

35. Как называется состояние системы, при котором  $\Delta G^\circ = 0$ ?

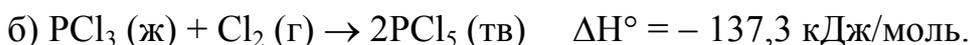
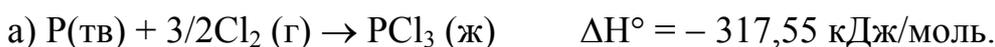
36. Как можно вычислить  $\Delta G$  реакции при концентрациях (давлениях) исходных веществ и продуктов, отличающихся от стандартных?

37. Чему равен стандартный тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (III) углеродом до элементарного железа с образованием оксида углерода (II), протекающей в доменной печи?

38. Определите стандартную теплоту сгорания газообразного бензола (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

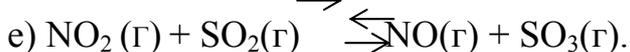
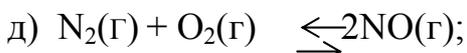
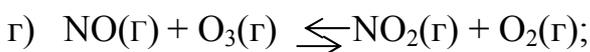
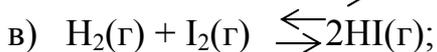
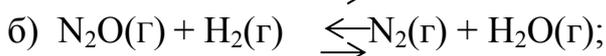
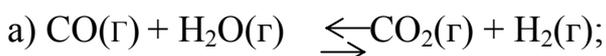
39. Что такое константа равновесия реакции? Запишите формулу, связывающую константу равновесия и изменение стандартной энергии Гиббса при 298 К.

40. Даны уравнения следующих реакций:



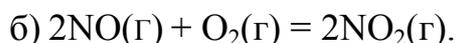
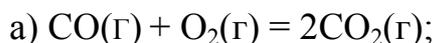
Вычислите теплоту образования твердого PCl<sub>5</sub> при 298 К.

41. Вычислите константу равновесия при T = 298 К для реакций, предварительно определив  $\Delta G^\circ$ :



Определите, в сторону продуктов или реагентов сдвинуто равновесие в каждом из этих случаев. Необходимые значения термодинамических функций веществ возьмите из таблиц.

42. Сопоставьте движущую силу реакций:



Почему, несмотря на возможность осуществления этих двух реакций при  $T = 298 \text{ К}$  в стандартных условиях, одна из них практически не осуществляется? В чем причина подобных затруднений?

43. Теплота сгорания  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$  с образованием газообразного оксида углерода (IV) и жидкой воды при  $298 \text{ К}$  равна  $715 \text{ кДж/моль}$ , а теплота сгорания муравьиной кислоты,  $\text{НСООН}(\text{ж})$ , составляет  $261 \text{ кДж/моль}$ . Вычислите при  $298 \text{ К}$  теплоту реакции:  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{НСООН}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

44. Может ли самопроизвольно протекать синтез хлористого водорода из простых веществ при стандартных условиях и  $T = 298 \text{ К}$ ? Будет ли наблюдаться образование этого соединения, если в цилиндре смешать водород и хлор?

45. Энергия связи для молекулярного кислорода  $\text{O}_2$  составляет  $456 \text{ кДж/моль}$ . Какова энтальпия реакции разложения этой молекулы на атомы ( $\text{кДж/моль}$ )?

46. Стандартные энтальпии образования оксидов азота равны:  $-234,5 \text{ кДж/моль}$  (для  $\text{NO}$ ) и  $-437,5 \text{ кДж/моль}$  (для  $\text{NO}_2$ ). Чему равен тепловой эффект реакции окисления  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ ?

47. Энтальпия реакции разложения молекулы иодистого водорода  $\text{HI}$  на атомы составляет  $+232,3 \text{ кДж/моль}$ . Чему равна энергия связи в молекуле  $\text{HI}$  ( $\text{кДж/моль}$ )?

48. Энтальпии растворения хлорида стронция  $\text{CaCl}_2$  и его кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  составляют, соответственно,  $-43,2 \text{ кДж/моль}$  и  $+65,0 \text{ кДж/моль}$ . Вычислите энтальпию ( $\text{кДж/моль}$ ) реакции гидратации  $\text{CaCl}_2$ , то есть энтальпию перехода  $\text{CaCl}_2$  в  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

49. При взаимодействии двух молей газообразного водорода ( $\text{H}_2$ ) и двух молей газообразного йода ( $\text{I}_2$ ) выделилось  $76,3 \text{ кДж}$  теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования ( $\text{кДж/моль}$ ) газообразного йодида водорода ( $\text{HI}$ ).

50. В ходе реакции  $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$  выделяется в стандартных условиях  $876,6 \text{ кДж}$  теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования ( $\text{кДж/моль}$ ) оксида лития  $\text{Li}_2\text{O}$ .

51. Какие вопросы изучает химическая кинетика?

52. Что такое скорость химической реакции? В каких единицах выражают скорость химической реакции?

53. Как формулируется закон действия масс? Запишите его математическое выражение.

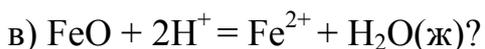
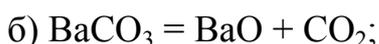
54. Что такое константа скорости химической реакции? Каков ее физический смысл? От каких факторов она зависит?

55. Вычислите среднюю скорость реакции, протекающей между оксидом углерода(II) и хлором:  $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{COCl}_2(\text{г})$ , если начальная концентрация хлора была 0,017 моль/л, а через два часа она оказалась равной 0,003 моль/л.

56. В реакционной смеси имеется по  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль водорода и йода и  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль HI. Может ли происходить самопроизвольное образование дополнительного количества HI?

57. Во сколько раз следует увеличить концентрацию кислорода в системе  $\text{NO}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{NO}_2(\text{г})$ , чтобы скорость реакции увеличилась в 8 раз? Во сколько раз она увеличивается при повышении концентрации оксида азота в три раза? Кинетическое уравнение реакции:  $V = k [\text{NO}][\text{O}_2]^{0,5}$ .

58. От каких факторов зависит скорость следующих реакций:



Выразите скорости этих реакций через изменение концентрации продуктов и реагентов.

59. Что такое молекулярность реакции, порядок реакции?

60. Приведите примеры мономолекулярных, бимолекулярных реакций.

61. Приведите примеры реакций первого и второго порядков.

62. Почему редко наблюдаются тримолекулярные реакции?

63. Перекись водорода (в присутствии катализаторов) разлагается на кислород и воду:  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$ . Соответствует ли порядок реакции стехиометрическому коэффициенту при  $\text{H}_2\text{O}_2$ , если при экспериментальном изучении зависимости ее скорости от концентрации были получены такие результаты:

концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

(в условных единицах)                      0,125      0,25      0,5      0,75

скорость реакции

(в условных единицах)                      3,5              7              14              21

Чему равен порядок этой реакции?

64. При изучении кинетики реакции  $\text{A} + \text{B} + 2\text{D} = \text{M} + \text{N}$  было установлено, что при увеличении концентрации A в два раза скорость реакции возрастает в четыре раза, а при увеличении концентрации D в три раза скорость реакции

возрастает в три раза. От концентрации В скорость реакции не зависит. Составьте кинетическое уравнение данной реакции. Найдите общий и частные порядки реакции.

65. Димеризация оксида азота (IV) выражается уравнением бимолекулярной реакция  $2 \text{NO}_2 (\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$ . Чему равен порядок прямой реакции, как записывается ее кинетическое уравнение? Как изменится скорость этой реакции при увеличении давления в четыре раза?

66. Что такое температурный коэффициент скорости реакции? Напишите математическое выражение для правила Вант-Гоффа.

67. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. Как изменится скорость реакции при повышении температуры от 298 до 338 К?

68. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

69. При 448 К некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Приняв температурный коэффициент скорости реакции равным 2,5, рассчитать, через какое время закончится эта реакция, если ее проводить; а) при 498 К; б) при 548 К?

70. Каким уравнением выражается зависимость константы скорости реакции от температуры? Напишите это уравнение в экспоненциальной и логарифмической форме.

71. Какая зависимость существует между константой скорости и температурой? Изобразите эту зависимость графически.

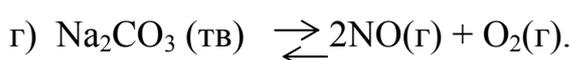
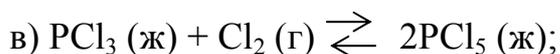
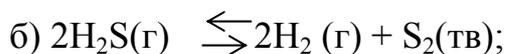
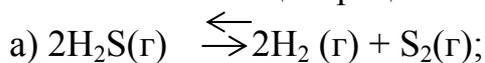
72. Что такое энергия активации реакции? Как можно экспериментально определить энергию активации заданной реакции?

73. Энергия активации некоторой реакции  $\Delta E_{a1}$  больше, чем энергия активация другой реакции  $\Delta E_{a2}$ . Как соотносятся между собой константы скорости  $K_1$  и  $K_2$  той и другой реакции.

74. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 318 до 328 К, если энергия активации этой реакции равна 125,6 кДж/моль?

75. Что такое константа равновесия реакции? Как соотносятся между собой скорости прямой и обратной реакции в состоянии равновесия?

76. Запишите выражения для констант равновесия следующих реакций с использованием концентрации веществ:



77. Какая связь между константой равновесия и константами скорости прямой и обратной реакций?

78. От каких факторов зависит константа равновесия реакции?

79. Какие выражения для константы равновесия вам известны? Запишите их и покажите связь между ними.

80. Реакция разложения оксида азота (IV)  $\text{NO}_2(\text{г}) = \text{NO}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$ , протекает в замкнутом сосуде при постоянной температуре. Какой процент оксида азота (IV) подвергся разложению, если давление в сосуде возросло в 1,28 раза?

81. Окисление оксида серы (IV) проходит по схеме  $\text{SO}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$ . Выходящий из контактного аппарата газ содержал 0,008 моль/л  $\text{SO}_2$  и 0,204 моль/л кислорода. Вычислите процент превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , а также начальную концентрацию кислорода, если начальная концентрация оксида серы (IV) была 0,2 моль/л.

82. Равновесие реакции  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) = 3\text{FeO}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  устанавливается по израсходованию 85% взятого водорода и переходе его в состав водяного пара. Вычислите константу равновесия реакции, протекающей при постоянной температуре, которая выше 298 К.

83. Реакция  $\text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{PCl}_5(\text{г})$  протекает с поглощением тепла. Какое влияние на равновесие должны оказывать следующие воздействия:

а) повышение полного давления в газовой смеси;

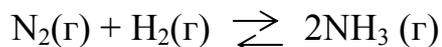
б) добавление в газовую смесь эквимольных количеств  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$  при постоянном объеме;

в) добавление в газовую смесь хлора при постоянном объеме;

г) увеличение вдвое объема газовой смеси;

д) повышение температуры?

84. При 25 °С и давлении 20 атм энтальпия  $\Delta H$  реакции:



равна – 92,5 кДж. Какое влияние на равновесие должны оказать следующие воздействия:

а) повышение температуры до 300 °С при постоянном давлении;

б) повышение давления до 30 атм при постоянной температуре;

в) удаление из системы половины имеющегося в ней количества аммиака, после чего система вновь достигает равновесия;

г) введение в реакционную смесь катализатора аммиачного синтеза  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ?

85. Какое вещество называют катализатором? Как влияет катализатор на скорость реакции?

86. Какое влияние оказывает катализатор на состояние равновесия реакции?

87. Что такое активированный комплекс? Приведите конкретные примеры образования активированных комплексов.

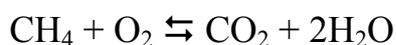
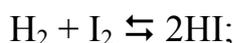
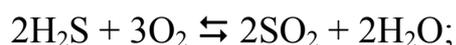
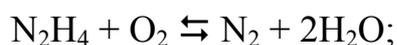
88. Какая разница между гомогенным и гетерогенным катализом?

89. Существует ли связь между энтальпией реакции и энергией активации прямой и обратной реакций?

90. Напишите уравнение, характеризующее влияние температуры на величину константы равновесия. В чем сходство и в чем различие между этим уравнением и уравнением Аррениуса?

91. Как изменяется константа равновесия с ростом температуры для эндотермической и экзотермической реакций?

92. Равновесие какой из нижеприведенных газовых реакций смещается в сторону реагентов при понижении давления?



93. Константа равновесия реакции разложения хлористого водорода (HCl) равна 0,04. Каково значение константы равновесия реакции образования этого соединения?

94. Энергии активации прямой и обратной реакций равны 340 кДж/моль.

95. Чему равна константа равновесия суммарной реакции?

96. Как изменится скорость реакции третьего порядка при увеличении давления в системе в 2 раза?

97. При возрастании концентрации одного из реагентов в 3 раза скорость реакции возросла в 1,8 раза. Каков частный порядок реакции по данному реагенту?

98. Каков общий порядок реакции, если ее частные порядки равны 1,2 и 0,3?

99. При понижении температуры раствора на 40 °С скорость реакции упала в 10 раз. Чему равен температурный коэффициент скорости этой реакции?

100. Как изменится скорость реакции первого порядка при увеличении концентрации реагента в пять раз?

101. Определить молекулярность реакции:  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

102. При температуре 60 °С В 1 мин. реагирует 2,5 моля вещества. Сколько молей вещества реагирует за то же время, если температура будет увеличена до 100 °С (температурный коэффициент скорости реакции равен 2)?

103. В системе  $A + 2B \rightleftharpoons C$  равновесные концентрации равны:  $[A] = 0,2$  моль/л,  $[B] = 1,1$  моль/л,  $[C] = 3,2$  моль/л. Чему равна концентрационная константа равновесия данной реакции?

105. В чем заключается специфика фотохимических реакций?

106. Какие законы фотохимии вам известны?

107. Что такое фотосинтез, какую роль он играет в природе?

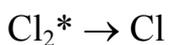
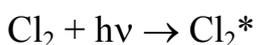
108. Фотохимическое окисление оксида углерода (II) в оксид углерода (IV) может быть осуществлено под воздействием излучения с длиной волны  $\lambda = 1,47 \cdot 10^{-7}$  м. Чему равна частота и энергия этого излучения?

109. Какие вещества называют ингибиторами цепных реакций?

110. Что такое квантовый выход реакции?

111. Какие процессы приводят к обрыву цепи?

112. При фотохимической реакции образования хлористого водорода из хлора и водорода на один моль получившегося HCl поглощена энергия равная 0,61 Дж. Энергия связи Cl<sub>2</sub> равна 254,3 кДж/моль. Найдите минимальную энергию и длину волны кванта, требующегося для разложения Cl<sub>2</sub>, и квантовый выход реакции:



113. Перечислите параметры, от которых зависит скорость фотохимической реакции.

114. Что такое сенсibilизаторы? Приведите примеры фотосенсibilизированных реакций.

115. Какая часть светового потока поглощается раствором, оптическая плотность которого равна 3?

116. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Беера. Запишите математическое выражение закона. Объясните смысл входящих в него величин.

117. Что происходит с молекулой в первичном фотохимическом процессе? В результате каких процессов происходит потеря энергии молекулой?

118. Может ли квантовый выход реакции быть меньше 1?

119. Почему фотохимическая реакция может проходить при облучении вещества не любыми лучами, а только в определенном интервале длин волн?

120. Перечислите стадии фотохимической реакции.

121. Почему проявление фотоотпечатков можно проводить при красном свете и нельзя при естественном освещении?

122. Какое излучение называется актиничным?

123. Приведите примеры фотохимических реакций?

124. В результате реакции между йодом и водородом получилось 0,7 г йодоводорода. Рассчитайте квантовый выход реакции, если при этом поглотилось  $2,7 \cdot 10^{17}$  квантов света.

125. Рассчитайте энергию кванта света (эВ) актиничного излучения с длиной волны 630 нм, вызывающего фоторазложение уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

126. Рассчитайте объем кислорода (л), который выделится в результате фотохимического разложения перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  с квантовым выходом 60 (по кислороду), если в ходе реакции поглотилось  $3,4 \cdot 10^{18}$  квантов света.

127. На первой стадии фотохимической реакции молекула поглощает квант актиничного излучения с длиной волны 290 нм. Как изменится энергия этой молекулы?

128. Одномолярный раствор некоторого вещества поглощает 70% падающего излучения, какую часть излучения будет поглощать тот же раствор с концентрацией 3.5 М?

## **Растворы и другие дисперсные системы.**

### Содержание учебного материала.

Общие понятия о растворах и других дисперсных системах. Классификация дисперсных систем по размерам частиц. Удельная поверхность системы. Способы выражения концентрации растворов.

Растворы неэлектролитов. Идеальные и реальные растворы. Законы Ф. Рауля. Осмос, закон Я. Вант-Гоффа.

Растворы электролитов. Степень диссоциации, сильные и слабые электролиты. Сольватация и гидратация ионов. Изменение энтальпии и энтропии при растворении электролитов. Константа диссоциации слабых электролитов, закон разбавления В. Оствальда. Вода как слабый электролит. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели кислотности и основности среды. Произведение растворимости солей. Гидролиз солей, изменения характера среды при гидролизе.

Адсорбция, изотерма адсорбции. Основное уравнение адсорбции. Виды адсорбции (физическая и химическая адсорбция, ионный обмен). Адсорбция Ленгмюра. Поверхностно-активные вещества и виды поверхностно-активных

веществ. Основные положения теории БЭТ. Смачивание поверхности, краевого угол. Поверхностное натяжение. Представление о поверхностном слое.

В этой части раздела студенты знакомятся с важнейшими характеристиками дисперсных систем и растворов и с явлениями, которыми сопровождается их образование.

В первую очередь здесь следует обратить внимание на то, что именно размеры частиц включения определяют степень дисперсности и удельную поверхность системы. По возрастанию величины степени дисперсности различают взвеси и растворы, подразделяемые далее на коллоидные системы и истинные растворы. Только истинные растворы представляют собой однородные системы, а взвеси и коллоидные системы являются гетерогенными.

Далее следует усвоить понятие о растворах неэлектролитов и электролитов, а также различие между идеальными и реальными растворами. Ознакомиться со способами выражения концентрации растворов.

Необходимо уделить внимание термодинамической трактовке процесса образования растворов, роли энтальпийных и энтропийных факторов. Уяснить сущность явлений сольватации и гидратации в растворах. При изучении влияния растворенных веществ на свойства раствора следует усвоить закономерности изменения температур фазовых переходов и давления пара растворителя над раствором согласно законам Рауля, обратив внимание на различие в поведении растворов неэлектролитов и электролитов.

Далее должно следовать изучение свойств растворов электролитов, различия между сильными и слабыми электролитами, методов вычисления степеней и констант диссоциации слабых электролитов. Ознакомление с записью уравнений ионных равновесий в растворах. Необходимо научиться правильно характеризовать раствор с использованием водородного показателя рН в различных средах, пояснять сущность гидролиза солей.

Ввиду недостаточного освещения материала в пособиях по общей химии, следует уделить особое внимание таким вопросам, как охарактеризование адсорбции и поверхностных явлений, используя главным образом методические указания к лабораторным работам и материалы учебных пособий в электронном виде по соответствующим темам.

## Примеры решения задач

### Пример 1.

Каковы значения степени дисперсности и удельной поверхности частиц коллоидного раствора ( $1/m$ ) при размере частиц  $100 \text{ \AA}$ ?

### Решение:

По определению, степень дисперсности системы есть величина, обратная размеру дисперсных частиц:  $D = 1 / d [1 / m]$ .

Выразим размер частиц в метрах:  $d = 100 \cdot 10^{-10} = 10^{-8}$  м.

Таким образом, степень дисперсности в данном случае:

$$D = 10^8 \text{ л / м.}$$

Удельная поверхность, как известно, есть отношение поверхности частицы к ее объему:

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{част}} / V_{\text{част}} = 6 D = 6 / d \text{ [л / м]}.$$

Следовательно, для частиц в  $100 \text{ \AA}$  удельная поверхность будет составлять  $S_{\text{уд}} = 6 \cdot 10^8 \text{ л / м}$ .

### Пример 2.

Некоторый раствор характеризуется водородным показателем  $\text{pH} = 5$ . Чему равен гидроксильный показатель  $\text{pOH}$  этого раствора? Чему равны концентрации ионов водорода и гидроксила, каков характер среды в этом растворе?

#### Решение:

Соотношение концентраций ионов водорода и гидроксила в воде и водных растворах при  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  определяется ионным произведением воды:

$$k_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Прологарифмируем это выражение и домножим все его части на  $-1$ :

$$-\lg k_{\text{в}} = -\lg [\text{H}^+] - \lg [\text{OH}^-] = 14.$$

Поскольку  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ , а  $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$ , то полученное выражением можно переписать как:  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .

По условию задачи,  $\text{pH} = 5$ , значит,  $5 + \text{pOH} = 14$ .

Следовательно, гидроксильный показатель данного раствора  $\text{pOH} = 9$ . Если водородный показатель в растворе  $\text{pH} < 7$ , то мы имеем дело с кислотной средой.

Так как  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 5$ , то концентрация ионов водорода в этом растворе равна  $[\text{H}^+] = 10^{-5}$  моль/л. Аналогично - для ионов гидроксила:  $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 9$ , и  $[\text{OH}^-] = 10^{-9}$  моль/л.

### Пример 3.

Вычислить водородный показатель  $\text{pH}$  раствора слабой одноосновной кислоты с концентрацией  $0,001 \text{ н.}$ , если константа ее диссоциации равна  $K_{\text{дисс}} = 10^{-5}$ .

#### Решение:

Выражение для константы диссоциации согласно закону разбавления Оствальда записывается так:

$$K_{\text{дисс}} = \alpha^2 \cdot c_{\text{мол}} / (1 - \alpha),$$

где  $c_{\text{мол}}$  есть молярная объемная концентрация раствора. Для слабых электролитов степень диссоциации молекул мала:

$$\alpha = (N_{\text{дисс}} / N_{\text{общ}}) \ll 1,$$

так что  $K_{\text{дисс}} \approx \alpha^2 \cdot c_{\text{мол}}$ , отсюда:

$$\alpha = \sqrt{(K_{\text{дисс}} / c_{\text{мол}})}.$$

Молекула одноосновной кислоты диссоциирует с образованием одного иона водорода и одного - кислотного остатка. В условии задачи приведена нормальная концентрация раствора (н.), что соответствует содержанию одного эквивалента кислоты в 1 л раствора. Для одноосновной кислоты моль равен эквиваленту, следовательно, 0,001 н. = 0,001 М, то есть для нашего раствора  $c_{\text{мол}} = 0,001 = 10^{-3}$  моль/л. Подставляя соответствующие величины в выражение для степени диссоциации, получаем:  $\alpha = \sqrt{(10^{-5} / 10^{-3})} = 0,1$ . Полученное значение степени диссоциации указывает на то, что на ионы распадается всего 10 % от общего числа молекул кислоты в растворе, то есть концентрация ионов водорода в рассматриваемом растворе будет:  $[H^+] = \alpha \cdot c_{\text{мол}} = 0,1 \cdot 0,001 = 10^{-4}$  моль/л.

И, наконец, значение водородного показателя составит в данном случае:

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-4} = 4.$$

#### Пример 4.

9,8 г серной кислоты  $H_2SO_4$  смешивают с определенным количеством воды, так что в результате получается 500 мл раствора. Каковы значения концентрации раствора в единицах объемной молярности, нормальности и весовой молярности?

#### Решение:

Рассчитаем количество молей серной кислоты в получившемся растворе. Молярная масса серной кислоты составляет 98 г / моль, следовательно, заданная масса серной кислоты составляет:  $\nu = 9,8 / 98 = 0,1$  моль.

Объемная молярная концентрация рассчитывается как количество молей растворенного вещества, приходящееся на 1 л раствора. Найдем значение этой концентрации для 500 мл раствора:

$$0,1 / 0,5 = 0,2 \text{ моль / л.}$$

Итак, мы имеем 0,2 М раствор кислоты.

Под нормальностью раствора понимается количество эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Серная кислота двухосновная, в этом случае эквивалентная масса ее равна:

$$98 / 2 = 49 \text{ г / моль.}$$

Таким образом, в рассматриваемом растворе содержится:

$$9,8 / 49 = 0,2 \text{ молей эквивалентов,}$$

следовательно, нормальность полученного раствора составляет:  
 $0,2 / 0,5 = 0,4$  моль / л, или 0,4 н.

Весовой моляльной концентрацией называется количество молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя. Пренебрегая незначительным повышением плотности раствора, считаем ее равной  $1 \text{ г} / \text{см}^3$ . В нашем случае масса растворителя составляет:

$$m_p = 500 - 9,8 = 490,2 \text{ г} = 0,49 \text{ кг}.$$

Ранее найденное количество кислоты в растворе составляет 0,1 моль. Таким образом, моляльная концентрация раствора равна:

$$0,1 / 0,49 = 0,20 \text{ моль} / \text{кг}.$$

### Пример 5.

Изменяется ли и, если да, то как – разности температур кипения и замерзания раствора и растворителя при увеличении его моляльной концентрации в 2,5 раза?

### Решение:

Согласно II закону Рауля, повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя прямо пропорционально моляльной концентрации раствора. Следовательно, повышение этой концентрации в 2,5 раза повлечет за собою такое же увеличение разности температур кипения - в 2,5 раза, причем температура кипения повысится.

Согласно III закону Рауля, понижение температуры плавления (замерзания) раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя тоже прямо пропорционально моляльной концентрации раствора. Таким образом, повышение этой концентрации в 2,5 раза повлечет за собою такое же увеличение разности температур замерзания - в 2,5 раза, однако температура фазового перехода при этом понизится.

### Пример 6.

Растворимость гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в воде при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  равна 0,2 моль/л. Определить произведение растворимости этого соединения.

### Решение:

Растворимость некоторого соединения представляет собой содержание (концентрацию) молекул, подвергшихся диссоциации в растворе. Характеристикой растворимости электролита  $\text{A}_m\text{B}_n$  служит произведение растворимости этого соединения:  $\text{ПР} = (m \cdot S)^m \cdot (n \cdot S)^n$ . Для двухионного электролита АВ произведение растворимости  $\text{ПР} = S^2 = [\text{A}^{n+}] \cdot [\text{B}^{m-}]$ . Каждая из молекул дает при диссоциации один ион бария и два иона гидроксила:



Таким образом, концентрация ионов бария составит 0,2 моль/л, а ионов гидроксила - в два раза больше, то есть 0,4 моль/л. Произведением растворимости данного соединения  $AB_2$  называется величина:  $IP = [A^{2+}] \cdot [B^-]^2$ . Здесь  $[A^+]$  и  $[B^-]$  суть концентрации соответствующих ионов в растворе. Таким образом, для данного соединения  $Ba(OH)_2$  произведение растворимости при данной температуре будет равно:

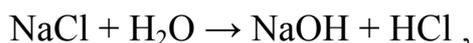
$$IP = [Ba^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 0,2 \cdot 0,4^2 = 0,032.$$

### Пример 7.

Имеются водные растворы хлорида натрия ( $NaCl$ ) и уксуснокислого натрия ( $CH_3COONa$ ) одинаковой концентрации. В котором из них концентрация ионов водорода ниже?

### Решение:

Соль  $NaCl$  образована сильным основанием  $NaOH$  и сильной кислотой  $HCl$ . Это означает, что при взаимодействии соли с водой:



или в ионной форме:  $NaCl + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^-$ .

получаются сильное основание и сильная кислота со степенью диссоциации, близкой к единице. Следовательно, концентрации ионов водорода и гидроксила оказываются приблизительно равными - около  $10^{-7}$  моль/л, изменения характера среды не происходит, среда остается нейтральной.

С другой стороны, соль  $CH_3COONa$  образована сильным основанием  $NaOH$  и слабой кислотой  $CH_3COOH$ . Следовательно, при взаимодействии соли с водой:



основание  $NaOH$  оказывается диссоциированным в значительно большей степени, чем кислота  $CH_3COOH$ , что обуславливает преобладание в растворе ионов гидроксила и основной характер среды. Поскольку ионное произведение воды  $K_B = [H^+] \cdot [OH^-]$  есть величина постоянная, то содержание ионов водорода в этом растворе будет ниже, чем в случае с  $NaCl$ .

### Пример 8.

Давление насыщенного пара над поверхностью воды при  $25^\circ C$  составляет 3166 Па. Найдите давление насыщенного пара воды над водным раствором карбамида  $CO(NH_2)_2$  при той же температуре. Мольная доля карбамида составляет 0,0155.

### Решение:

При решении задачи используется закон Рауля, согласно которому относительное понижение давления пара растворителя над раствором по

сравнению с давлением над чистым растворителем равно мольной доле растворенного вещества  $\Delta P/P = x_2$ .

Понижение давления пара, по закону Рауля, определяется так:

$$\Delta P = P_0 \cdot x_2$$

$$\Delta P = 3166 \cdot 0,0155 = 49,22 \text{ Па.}$$

Отсюда давление пара воды над раствором равно:  $P = 3166 - 49,22 = 3116,8 \text{ Па.}$

### Пример 9.

Вычислить концентрацию ионов водорода в растворе, водородный показатель рН которого равен 6,35. Каков характер среды в растворе (нейтральная, кислая или основная среда)?

### Решение:

По определению,  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$ , где  $C_{\text{H}^+}$  – концентрация ионов водорода. Отсюда  $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$ . Подставляем в эту формулу значение рН из условия задачи:  $C_{\text{H}^+} = 10^{-6,35} = 4,47 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$  Такова искомая концентрация.

В нейтральной среде  $C_{\text{H}^+} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$  В нашем случае концентрация ионов водорода примерно в 5 раз выше, что говорит о кислом характере среды.

### Пример 10.

5 г уксусной кислоты,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , растворено в 1 л этанола. Вычислите моляльность полученного раствора. Плотность этанола равна  $0,789 \text{ г/см}^3$ . Можно ли определить по этим данным молярность раствора?

### Решение:

Молярная масса уксусной кислоты равна 60 г/моль, поэтому в указанном количестве содержится:  $\nu = m/M$  молей;

$$\nu = \frac{5 \text{ г}}{60 \text{ г/моль}} = 0,08 \text{ моль.}$$

Масса использованного растворителя равна:

$$m = 1 \text{ л} \cdot 0,789 \text{ кг/л} = 0,789 \text{ кг этанола.}$$

Следовательно, моляльность полученного раствора равна:

$$m_c = \frac{0,08 \text{ моль растворенного вещества}}{0,789 \text{ кг растворителя}} = 0,101 \text{ моль/кг.}$$

Молярность этого раствора по имеющимся данным определить невозможно, так как нам не известен ни объем уксусной кислоты, ни то, выполняется ли приближение аддитивности при растворении уксусной кислоты в этаноле.

Пример 11.

До какого объема следует разбавить 5 мл 6 М раствора HCl, чтобы довести ее концентрацию до 0,1 М?

Решение:

Исходим из известного соотношения:  $c_1 \cdot V_1 = V_2 \cdot c_2$ , тогда

$$V_2 = \frac{c_1}{c_2} \cdot V_1,$$

$$V_2 = \frac{6 \text{ М}}{0,1 \text{ М}} \cdot 5 \text{ мл} = 300 \text{ мл}$$

Это не значит, что следует добавить 300 мл воды; необходимо лишь довести полный объем раствора до 300 мл.

Пример 12.

10 г серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> смешивают с достаточным количеством воды так, чтобы окончательный объем достиг 750 мл. Каковы молярность и нормальность полученного раствора.

Решение:

Молярная масса серной кислоты равна:  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$ .

Рассчитаем число молей серной кислоты в растворе:

$$\nu = \frac{10 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль.}$$

Молярность раствора равна:

$$C_m = \frac{0,1 \text{ моль}}{0,75 \text{ л}} = 0,13 \text{ М.}$$

Поскольку каждый моль серной кислоты высвобождает 2 эквивалента ионов H<sup>+</sup>, полученный раствор серной кислоты имеет нормальность, равную  $2 \cdot 0,13 = 0,26 \text{ н}$ , т.е. представляет собой 0,26 н раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Пример 13.

Определите pH и степень диссоциации 0,001 М раствора уксусной кислоты, если константа диссоциации ее равна  $1,76 \cdot 10^{-5}$ .

Решение:

Запишем уравнение закона разбавления Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha},$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации электролита,  
 $c$  – его молярная концентрация.

Поскольку уксусная кислота является слабым электролитом, и  $\alpha \ll 1$ , то знаменателем можно пренебречь:  $K_d = \alpha^2 \cdot c$ .

Отсюда  $\alpha = \sqrt{K_d / c} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} / 0,001} = 0,133$  (13,3%).

При диссоциации этой доли молекул кислоты образуется  $C_{H^+}$  ионов водорода:  $C_{H^+} = \alpha \cdot c$

$$C_{H^+} = 0,133 \cdot 0,001 = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

а водородный показатель:

$$pH = -\lg C_{H^+}; \quad pH = -\lg 1,33 \cdot 10^{-4} = 3,9.$$

#### Пример 14.

Рассчитайте поверхностное натяжение в капилляре радиуса 0,1 мм, если жидкость поднялась на 15 см ( $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $\theta = 0^0$ ).

#### Решение:

Напишем формулу, по которой рассчитывается поверхностное натяжение:

$$\sigma = h r_0 (\rho - \rho_0) g / 2 \cos \theta,$$

где  $h$  – высота подъема жидкости;  $r_0$  – радиус капилляра;  $\rho$  – плотность жидкости  $\rho_0$  – плотность газовой фазы;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\theta$  – краевой угол смачивания.

Учитывая, что  $\rho_0 \approx 0,0001 \text{ кг/м}^3$ , и значит,  $\rho_0 \ll \rho$ , подставим в уравнение известные данные:

$$\sigma = 9,8 \cdot 0,15 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 / 2 \cdot 1 = 7,35 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м.}$$

#### Пример 15.

Между двумя параллельными пластинами находится слой ацетона толщиной 1мкм. Рассчитайте давление, сжимающее пластины, если  $\theta = 0^0$ ,  $\sigma = 24 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ . Определите силу, которую необходимо приложить для отрыва пластин друг от друга, если размер пластин 0,2 x 0,2 м.

#### Решение:

Запишем формулу, по которой рассчитывается искомая сила:

$$F = (2\sigma s \cos \theta) / d,$$

где  $s$  – площадь поверхности пластин;  $d$  – расстояние между пластинами.

Подставляем данные по условию задачи:

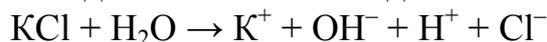
$$F = (2 \cdot 24 \cdot 10^{-3} \cdot 0,04 \cdot 1) / 10^{-6} = 1,92 \cdot 10^3 \text{ Н.}$$

#### Пример 16.

Имеются водные растворы хлорида калия (KCl) и уксуснокислого калия ( $CH_3COOK$ ) одинаковой концентрации. В котором из них концентрация ионов водорода ниже?

Решение:

Соль KCl образована сильным основанием KOH и сильной кислотой HCl. Это означает, что при взаимодействии соли с водой в ионной форме:



получаются сильное основание и сильная кислота со степенью диссоциации, близкой к единице. Следовательно, концентрации ионов водорода и гидроксидов оказываются приблизительно равными - около  $10^{-7}$  моль/л, изменения характера среды не происходит, среда остается нейтральной.

С другой стороны, соль  $\text{CH}_3\text{COOK}$  образована сильным основанием KOH и слабой кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Следовательно, при взаимодействии соли с водой:



основание KOH оказывается диссоциированным в значительно большей степени, чем кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , что обуславливает преобладание в растворе ионов гидроксидов и основной характер среды. Поскольку ионное произведение воды  $K_B = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  есть величина постоянная, то содержание ионов водорода в этом растворе будет ниже, чем в случае с KCl.

### Вопросы и задачи для самопроверки и подготовки к контрольной работе

1. Какая разница между молярной и моляльной концентрацией растворов?
2. Чему равна моляльная концентрация 40% раствора серной кислоты, плотность которого составляет  $1390 \text{ кг/м}^3$ ?
3. Как изменится энтропия при растворении в воде: а) аммиака; б) хлорида водорода?
4. При растворении в воде хлорида калия наблюдается понижение температуры. Как изменится энтальпия и энтропия, при этом процессе?
5. Как можно объяснить растворимость в воде ряда солей, если при этом наблюдается понижение температуры (уменьшение энтальпии)?
6. При растворении в воде 1 моля хлорида лития изменение энтальпии равно:  $\Delta H^\circ = -37,1 \text{ кДж/моль}$ , а изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ = -39,2 \text{ кДж/моль}$ . Чему равно изменение энтропии этого процесса?
7. Чему равно давление пара над раствором 13,7г сахарозы ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) в 90 г воды, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 25,0 кПа.
8. Каково понижение давления водяного пара над раствором у раствора 90 г глицерина ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) в 90 г воды (давление насыщенного водяного пара над водой при этих условиях составляет 133,3 Па).
9. Что такое степень диссоциации; константа диссоциации?

10. Как следует изменить концентрацию ионов водорода в растворе, чтобы водородный показатель рН его увеличился на единицу?

11. Чему равен водородный показатель рН раствора, концентрация гидроксильных ионов в котором равна  $10^{-11}$  моль/л?

12. Какую реакцию имеет водный раствор ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ?

13. Составить уравнение реакции гидролиза карбоната натрия.

14. В какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах следующих солей:  $\text{KCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?

15. Водородный показатель рН раствора первой соли равен 9, а второй соли составляет 12. Какая из этих солей имеет большую степень гидролиза? Анионами каких кислот образованы эти соли?

16. Что такое ионное произведение воды? Чему равен рН воды?

17. На сколько единиц изменится рН при растворении в 1 л воды 2,24 л газообразного хлорида водорода при 298 К и 101,3 кПа?

18. 26,4 г сульфата аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , растворяют в 1 л воды. Определите приближенный объем раствора и его молярность, основываясь на предположении об аддитивности объемов. Плотность кристаллического  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  равна 1,76 г/мл.

19. Чему окажется равной молярность раствора, полученного разбавлением 175 мл 2 М раствора до 1 л?

20. Найдите количество азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  в граммах, необходимое для нейтрализации 100 г гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

21. 4 г гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  растворены в воде, и объем раствора доведен до 500 мл. Найдите молярность и нормальность раствора.

22. Для нейтрализации 25 мл ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  достаточно 30,25 мл раствора гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ . Каково отношение нормальностей этих двух растворов?

23. При титровании 25 мл раствора гидроксида кальция,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , для нейтрализации потребовалось 10,81 мл 9,1 н раствора  $\text{HCl}$ . Вычислите нормальность раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и массу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

24. В разбавленных водных растворах значения молярности и моляльности практически совпадают. Почему это происходит? Почему это относится только к водным растворам?

25. Что называется нормальностью раствора?

26. Что называется молярностью раствора?

27. Что называется моляльностью раствора?

28. Приведите определения кислоты и основания по Аррениусу.

29. Что называется титрованием? Как оно используется в химическом анализе?

30. Растворимость перхлората калия,  $\text{KClO}_4$ , в воде при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  около 8 г/л. Какова молярная концентрация его насыщенного раствора при  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ?

31. 70 мл этилового эфира,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , имеющего плотность 0,7 г/мл, растворяют в таком количестве этилового спирта, чтобы получилось 150 мл раствора. Вычислите молярную концентрацию эфира в растворе.

32. Из 10,66 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 95,94 г  $\text{H}_2\text{O}$  приготовлен раствор серной кислоты. Объем полученного раствора 100 мл. Вычислите молярную, моляльную и нормальную концентрации раствора, а также его плотность.

33. Сколько граммов растворяемого вещества требуется для получения 3 л 1,5 М раствора серной кислоты?

34. Сколько граммов растворяемого вещества требуется для получения 0,6 л 2,5 н раствора гидроксида натрия?

35. Сколько миллилитров воды следует добавить к 150 мл 4 М раствора  $\text{HNO}_3$  для получения 1 М раствора?

36. Какой объем 2 М раствора серной кислоты следует разбавить водой для получения 40 мл 0,1 М раствора серной кислоты?

37. Какова молярная концентрация серной кислоты в растворе, полученном смешением 45 мл 0,5 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10 мл 0,8 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

38. Вычислите объем 3 М раствора  $\text{KOH}$ , необходимого для получения 400 мл 0,5 М раствора  $\text{KOH}$ .

39. Вычислите объем раствора, приготовленного разбавлением 4 мл 8 н раствора  $\text{HNO}_3$  до получения 0,01 н раствора  $\text{HNO}_3$ .

40. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора, содержащего 1,5 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в 450 мл раствора.

41. Какова нормальность раствора, приготовленного добавлением 2 г карбоната натрия к такому количеству воды, чтобы получилось 50 мл раствора?

42. Плотность 65%-ной азотной кислоты равна 1,4 г/мл. Сколько миллилитров такой кислоты требуется для приготовления 200 мл 1 н раствора?

43. Вычислите молярную концентрацию ионов каждого типа, оставшихся после реакции, которая произошла при смешении 0,5 М раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и 0,3 М раствора  $\text{HCl}$ .

44. Какой объем 0,6 н раствора  $\text{HCl}$  необходим для титрования 30 мл 0,8 н раствора  $\text{NaOH}$ ?

45. Сколько миллилитров 0,2 М раствора  $\text{HCl}$  понадобится для полного титрования водного раствора, содержащего 0,25 г гидроксида кальция?

46. Определите, диссоциация воды протекает с выделением или поглощением тепла.
47. Определите концентрации ионов водорода и гидроксильных ионов в апельсиновом соке ( $\text{pH} = 2,8$ ).
48. Каково отношение концентраций ионов водорода и гидроксильных ионов в чистой воде?
49. Каково отношение концентраций ионов водорода и гидроксильных ионов в апельсиновом соке ( $\text{pH} = 2,8$ )?
50. Какова концентрация ионов водорода в  $0,01 \text{ M}$  растворе азотной кислоты? Чему равен  $\text{pH}$  этого раствора?
51. Каковы концентрация ионов водорода и  $\text{pH}$  в  $0,005 \text{ M}$  растворе гидроксида натрия?
52. Определите  $\text{pH}$  раствора, полученного смешением равных объемов  $0,1 \text{ M}$  раствора азотной кислоты и  $0,05 \text{ M}$  раствора гидроксида натрия.
53. Сколько миллилитров  $0,1 \text{ M}$  раствора  $\text{HCl}$  следует добавить к  $200 \text{ мл}$   $0,005 \text{ M}$  раствора  $\text{KOH}$ , чтобы довести его  $\text{pH}$  до  $10$ ?
54.  $150 \text{ мл}$  раствора  $\text{HCl}$  неизвестной концентрации титруют  $0,1 \text{ M}$  раствором  $\text{NaOH}$ . Для нейтрализации кислоты потребовалось  $80 \text{ мл}$  раствора основания. Сколько молей  $\text{HCl}$  в исходном растворе и какова его концентрация?
55. Определите  $\text{pH}$  и степень диссоциации  $0,01 \text{ M}$  раствора уксусной кислоты.
56. Определите  $\text{pH}$   $0,01 \text{ M}$  ацетата натрия.
57. Растворимость  $\text{AgCl}$  в воде при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  равна  $1,3 \cdot 10^{-5}$ . Определите произведение растворимости  $\text{AgCl}$ .
58. Какова растворимость сульфата свинца  $\text{PbSO}_4$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  в воде, если произведение растворимости равно  $1,3 \cdot 10^{-8}$ ?
59. Для каких веществ вода является хорошим растворителем? Ответ мотивируйте.
60. Почему поваренная соль лучше растворяется в воде, чем в бензоле?
61. Почему вода лучше растворяет метанол, чем метан?
62. Что такое гидратация иона?
63. Что такое сольватация и как она связана с гидратацией? Как гидратация влияет на растворимость солей?
64. Что представляет собой шкала водородного показателя  $\text{pH}$  и как она используется?

65. Допустим, что pH изменяется на две единицы. Во сколько раз изменяется при этом концентрация водородных ионов?

66. В чем отличие между сильными и слабыми кислотами?

67. Раствор содержит  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HNO}_2$  в состоянии равновесия. В каком направлении изменится pH раствора, если добавить: а) чистой воды; б) соляной кислоты; в) хлорид натрия?

68. Является ли раствор хлорида аммония кислым, основным или нейтральным? Что будет происходить с pH этого раствора по мере повышения его концентрации?

69. Чему равен pH 2 М раствора уксусной кислоты, степень диссоциации которого составляет 1,3%?

70. Раствор аммиака имеет концентрацию ионов водорода  $6 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Чему равен pOH этого раствора?

71. Чему равен pH 0,15 н раствора хлорида аммония?

72. Каково понижение давления водяного пара над раствором у раствора 90 г глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) в 90 г воды (давление насыщенного водяного пара над водой при этих условиях составляет 133,3 Па)?

73. Какую реакцию имеет водный раствор карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ?

74. Какую реакцию имеет водный раствор хлорида цинка  $\text{ZnCl}_2$ ?

75. Какова зависимость между объемами и нормальностями реагирующих веществ?

76. Чему равна молярность раствора, содержащего в 0,75 л воды 4,41 г поваренной соли.

77. Определите процентное содержание ортофосфорной кислоты в растворе, полученном при растворении 20 г оксида фосфора (V) в 1 л воды.

78. Рассчитайте поверхностное натяжение в капилляре радиуса 1 мм, если жидкость поднялась на 1 см ( $\rho = 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\theta = 0^\circ$ ).

79. Рассчитайте поверхностное натяжение в капилляре радиуса 1 мм, если жидкость поднялась на 1,5 см ( $\rho = 1,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\theta = 10^\circ$ ).

80. Какова разность уровней жидкости в двух сообщающихся капиллярах с диаметрами 0,1 мм и 0,3 мм ( $\sigma = 70 \cdot 10^{-3}$  н/м;  $\rho = 1,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\theta = 9^\circ$ ).

81. Поверхностное натяжение. Дайте определение из представлений термодинамики, используя такие параметры, как внутренняя энергия, потенциал Гиббса.

82. Поверхностное натяжение. Дайте определение из представлений работы и силы.

83. Поверхностный слой. Дайте определение из представлений о поверхностном слое о самопроизвольном уменьшении поверхности ( $\Delta G_s < 0$ ).

84. Дайте определение адсорбции, абсорбции, адсорбента и адсорбата.
85. Основное уравнение адсорбции.
86. Что такое изотерма адсорбции?
87. Поверхностно-активные вещества. Дайте определение положительных и отрицательных ПАВ.
88. Перечислите виды поверхностно-активных веществ.
89. Виды адсорбции (физическая, хемосорбция, ионный обмен). Объясните природу этих видов взаимодействия.
90. Адсорбция Ленгмюра. Перечислите основные положения теории.
91. Назовите основные положения теории БЭТ.
92. Пористые тела и порошки. Объясните зависимость адсорбции от дисперсности веществ. Дайте определение удельной поверхности.
93. Что такое смачивание поверхности? Дайте определение краевого угла.
94. Некоторый раствор характеризуется водородным показателем  $pH = 3$ . Чему равен гидроксильный показатель  $pOH$  этого раствора?
95. Константа диссоциации  $0.01$  н раствора уксусной кислоты равна  $2,4 \cdot 10^{-6}$ . Какова степень диссоциации кислоты в этом растворе (в %)?
96. Приведите примеры соединений, которые являются сильными электролитами.
97. Каково значение водородного показателя раствора с концентрацией ионов водорода  $0,00001$  моль/л?
98. Значение водородного показателя  $pH$  раствора равно  $2$ . Чему равна концентрация водородных ионов в этом растворе (моль/л)?
99. Какова удельная поверхность частиц взвеси (1/м) с размером частиц  $80$  мкм?
100. Как соотносятся между собой нормальность (н.) и молярность (М) раствора метафосфорной кислоты ( $HPO_3$ )?
101. Изменится ли и, если да, то как - разность температур замерзания растворителя и раствора при увеличении его молярной концентрации в три раза?

### **Электрохимические системы.**

Растворение металлов в электролитах, двойной электрический слой. Электродные потенциалы, механизм их возникновения. Уравнение В. Нернста. Концентрационный гальванический элемент, его ЭДС.

Стандартный водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы металлов, ряд активности металлов. Гальванические элементы, окислительно-восстановительные процессы на электродах. Химическая и электрохимическая коррозия металлов, методы защиты от нее.

Электролиз, типы электродов. Числа переноса ионов в растворах электролитов. Процессы на аноде и на катоде, перенапряжение. Последовательность разряда ионов на электродах при электролизе. Законы М. Фарадея. Аккумуляторы, принцип действия, процессы при зарядке и разряде. Характеристики носителей заряда в электролите: скорость и подвижность ионов, числа переноса. Практические применения электролиза.

Окислительно-восстановительные реакции.

Изучение электрохимических процессов, сущность которых составляет эту часть раздела, рекомендуется начать с характеристик окислительно-восстановительных процессов. Усвоение понятия об окислительно-восстановительных процессах обеспечит усвоение всех рассматриваемых далее явлений: превращения энергии химической реакции в электрическую энергию, что наблюдается при работе гальванического элемента; превращения электрической энергии в энергию химического процесса, что происходит при электролизе растворов и расплавов; процессов, сопровождающих коррозию металлов и защиту от нее.

В результате изучения этих вопросов студент должен уяснить себе сущность процессов, происходящих на границе раздела металл – электролит, в том числе на электродах гальванического элемента и электролизера. Студент должен научиться составлять схемы гальванических элементов и записывать реакции, происходящие с участием электронов, а также пользоваться таблицами электродных потенциалов для определения характеристик самопроизвольно протекающих процессов, в том числе ЭДС элементов, изменения энергии Гиббса, констант равновесия электрохимических процессов. При этом следует обращать внимание на специфические особенности электролиза растворов и расплавов. Студентам необходимо научиться проводить расчеты параметров электрохимических процессов, используя законы Фарадея.

При изучении процессов коррозии металлов следует обращать внимание на химические реакции, сопровождающие эти процессы, а в случае электрохимической коррозии – на реакции, протекающие на анодных и катодных участках системы: необходимо освоить правила записи реакций на аноде и катоде, разобраться в том, где происходит окисление, а где – восстановление металла.

Только после усвоения этого материала можно переходить к изучению методов защиты металлов от коррозии, используемых на практике.

Изучение содержания данного раздела является конкретным приложением общих закономерностей протекания химических процессов.

## Примеры решения задач.

### Пример 1.

Вычислить ЭДС соответствующего гальванического элемента, константу равновесия и определить наиболее вероятное направление самопроизвольного протекания реакции:



если концентрации ионов равны:

$$C_{\text{Ag}^+} = 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad C_{\text{Cd}^{2+}} = 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

### Решение:

Вычислим электродные потенциалы соответствующих электродов по формуле Нернста:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Cd}^{2+}}.$$

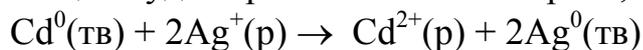
Стандартный электродный потенциал кадмия составляет  $E_1^0 = -0,40 \text{ В}$  (см. приложение 3), тогда получаем:

$$E_1 = -0,40 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,49 \text{ В};$$

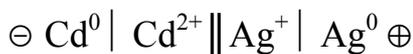
Для серебра стандартный потенциал равен  $E_2^0 = +0,80 \text{ В}$ , тогда:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Ag}^+} = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-4} = +0,56 \text{ В}.$$

Поскольку  $E_1 < E_2$ , то кадмий будет окисляться, а серебро – восстанавливаться, и реакция будет протекать слева направо, то есть:



Запишем схему гальванического элемента:



$\text{Cd}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$  – процесс окисления происходит на аноде;

$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$  – процесс восстановления происходит на катоде.

ЭДС этого гальванического элемента будет равна:

$$\text{ЭДС} = E_2 - E_1 = 0,56 - (-0,49) = 1,05 \text{ В}.$$

Для вычисления константы равновесия, вспомним связь между стандартной ЭДС ( $\Delta E^\circ = E_2^0 - E_1^0$ ) и стандартной энергией Гиббса:

$$-\Delta G^\circ = n \cdot F \cdot \Delta E^\circ.$$

С другой стороны,  $\Delta G^0$  связана с константой равновесия  $K$  уравнением  $\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K$ . Для  $25^\circ\text{C}$  (298 К) последнее уравнение после подстановки в него значений  $R$  (8,31 Дж/моль К) и  $F$  (96485 Кл/экв) преобразуется к такому виду:

$$\lg K = \frac{n \cdot \Delta E^\circ}{0,059} = \frac{2 \cdot [0,8 - (-0,4)]}{0,059} = \frac{2 \cdot 1,2}{0,059} = 40.$$

Отсюда  $K = 10^{40}$ . Из этого следует, что реакция между кадмием и ионами серебра практически протекает нацело.

### Пример 2.

Ток в 2,5 А, проходя через раствор электролита, выделяет из раствора за 30 мин 2,77 г металла. Найти эквивалентную массу металла.

### Решение:

Согласно закону Фарадея,  $m = (\mathcal{E} \cdot I \cdot \tau) / F$ .

Тогда эквивалентная масса находится как:

$$\mathcal{E} = (m \cdot F) / I \cdot \tau = (2,77 \cdot 96465) / (2,5 \cdot 30 \cdot 60) = 59,4 \text{ г/моль.}$$

### Пример 3.

Какой из металлов: кадмий, медь, платина, молибден, ртуть – в паре с никелем в гальваническом элементе будет анодом? Составьте схему гальванического элемента.

### Решение:

Выпишем значения стандартных электродных потенциалов для данных металлов:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}} &= -0,40 \text{ В}; & E^\circ_{\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}} &= +0,34 \text{ В}; \\ E^\circ_{\text{Pt} | \text{Pt}^{2+}} &= +1,20 \text{ В}; & E^\circ_{\text{Mo} | \text{Mo}^{2+}} &= -0,20 \text{ В}; \\ E^\circ_{\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}} &= -0,25 \text{ В}. \end{aligned}$$

При работе гальванического элемента электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала восстанавливается, выступая в качестве окислителя, а с более низким – окисляется, являясь восстановителем.

Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется анодом. Поэтому  $E^\circ_{\text{АНОД}} < E^\circ_{\text{КАТОД}}$ .

Сравнивая значения электродных потенциалов металлов со значением  $E^\circ_{\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}}$ , убеждаемся, что только в этой паре  $E^\circ_{\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}} < E^\circ_{\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}}$ . Следовательно, анодом в паре с никелем в гальваническом элементе будет кадмий.

Схема гальванического элемента записывается следующим образом:



Пример 4.

В контакте с каким из металлов: платина, никель, железо, хром – коррозия цинка будет проходить активнее, и почему?

Решение:

Коррозия – самопроизвольный процесс, и для него  $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$ , поэтому, чем больше значение ЭДС, тем выше вероятность протекания коррозии. Находим значения ЭДС для гальванических пар:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Pt}|\text{Pt}^{+2}} - E^\circ_{\text{Zn}|\text{Zn}^{+2}} = 1,2 - (-0,76) = 1,98 \text{ В};$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ni}|\text{Ni}^{+2}} - E^\circ_{\text{Zn}|\text{Zn}^{+2}} = -0,25 - (-0,76) = 0,51 \text{ В};$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Fe}|\text{Fe}^{+2}} - E^\circ_{\text{Zn}|\text{Zn}^{+2}} = -0,44 - (-0,76) = 0,32 \text{ В};$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cr}|\text{Cr}^{+3}} - E^\circ_{\text{Zn}|\text{Zn}^{+2}} = -0,74 - (-0,76) = 0,02 \text{ В}.$$

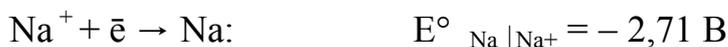
В первом случае значение ЭДС выше, поэтому в контакте именно с платиной коррозия цинка протекает активнее.

Пример 5.

Какие вещества выделяются у катода и у анода при электролизе водного раствора смеси солей:  $\text{CuSO}_4$ ;  $\text{NaNO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Концентрация всех солей в растворе одинаковы.

Решение:

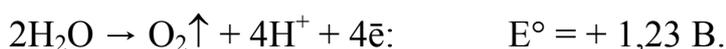
Если система, в которой проводят электролиз, содержит различные окислители, то на отрицательно заряженном катоде будет восстанавливаться наиболее активный из них, то есть окисленная форма той электрохимической системы, которой отвечает наибольшее значение электродного потенциала. Необходимо учесть также, что поскольку растворителем здесь является вода, то в результате ее диссоциации в растворе всегда присутствуют ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .



Поскольку медь обладает наибольшим значением стандартного электродного потенциала  $E^\circ_{\text{Cu}|\text{Cu}^{+2}}$ , то именно она будет выделяться на катоде.

Аналогично, если в системе имеется несколько восстановителей, на аноде будет окисляться наиболее активный из них, то есть восстановленная форма той электрохимической системы, которая характеризуется наибольшим значением электродного потенциала, см. приложение 4.

При электролизе водных растворов нитратов, сульфатов на инертном электролизе происходит окисление воды с образованием свободного кислорода:



Пример 6.

Рассчитайте электрохимический эквивалент кадмия.

Решение:

Электрохимический эквивалент металла рассчитывается по следующей формуле:

$$\mathcal{E} = M / n \cdot F ,$$

где  $M$  – молярная масса элемента;

$n$  – валентность;

$F$  – число Фарадея.

Подставляем известные данные в формулу:

$$\mathcal{E} = \frac{112,41 \text{ г/моль}}{2 \cdot 96485 \text{ Кл/моль}} = 5,83 \cdot 10^{-4} \text{ г/Кл} = 0,583 \text{ мг/Кл}$$

Пример 7.

Вычислить число переноса аниона  $\text{Cl}^-$  в бесконечно разбавленном растворе  $\text{NaCl}$  при  $25^\circ\text{C}$ , если известны подвижности катиона и аниона в этом растворе:  $\lambda_{\text{Na}^+} = 50,1 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}$ ;  $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,35 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}$ .

Решение:

При электролизе через каждый электрод проходят одинаковые количества электричества, но каждый вид ионов переносит неодинаковые доли электричества ввиду различия скоростей ионов.

Числа переноса ( $t$ ) можно выразить через отношение абсолютной скорости иона к сумме абсолютных скоростей обоих ионов или соответственно через отношение ионных электропроводностей, например:

$$t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Подставляем известные данные в формулу:

$$t_- = \frac{76,35 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}}{76,35 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} + 50,1 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}} = 0,60 .$$

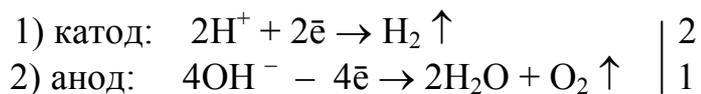
Пример 8.

Проанализировать процессы, протекающие на электродах при электролизе водного раствора гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ .

Решение.

Электролиз раствора гидроксида натрия сводится к электролизу воды, так как на катоде восстанавливаются ионы водорода ввиду более высокого, чем у

металла, значения стандартного электродного потенциала (см. таблицу в приложении 3), а на аноде разряжаются гидроксид-ионы:



Суммарная реакция:  $4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
или, сокращенно:  $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл ток}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$

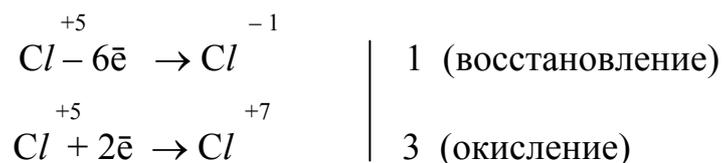
### Пример 9

Чему равна сумма коэффициентов в правой части уравнения реакции:  
 $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl}$ ?

### Решение:

Укажем элементы, изменяющие свою степень окисления, и запишем полуреакции окисления – восстановления.

Чтобы поставить коэффициенты в уравнении реакции, надо найти кратное для чисел, показывающих повышение и понижение степени окисления:



Расставим коэффициенты в реакции:  $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$ .  
Сумма коэффициентов в правой части реакции будет равна:  $1 + 3 = 4$ .

## **Вопросы и задачи для самопроверки и подготовки к контрольной работе**

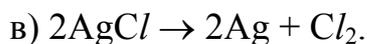
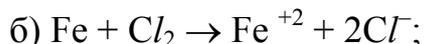
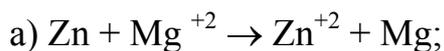
1. Какой металл (платина, кальций, железо, медь) в паре с ванадием в гальваническом элементе будет анодом. Запишите схему гальванического элемента.

2. Серебряный электрод погружен в 1М раствор  $\text{AgNO}_3$ . Этот электрод соединен с водородным электродом, в котором давление водорода равно 1 атм, а концентрация ионов  $\text{H}^+$  неизвестна. Напряжение полученного элемента равно 0,78 В. Вычислите рН раствора, в котором находится водородный электрод.

3. Хромированная деталь автомобиля состоит из железа, покрытого тонким слоем никеля, который в свою очередь покрыт слоем хрома. Расположите эти металлы в ряд по легкости окисления. Для чего нужен слой хромового покрытия? Какую роль играет никелевое покрытие?

4. Полагая, что активности всех веществ, участвующих в

нижеприведенных реакциях, равны единице, укажите, какие из этих реакций способны протекать самопроизвольно:



представляет собой концентрационный элемент.

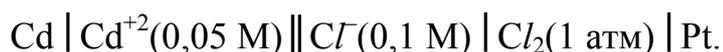
а) Какое напряжение создает этот элемент?

б) Какая из полуячеек является катодной, а какая – анодной?

в) Вычислите  $\Delta G$  для самопроизвольной реакции, протекающей в этом элементе.

6. Что называется стандартным электродным потенциалом?

7. Вычислите ЭДС и изменение энергии Гиббса для гальванического элемента:



8. Вычислите стандартные энергии Гиббса гальванических элементов:  
 $Ni | Ni^{+2}(1 M) || Cu | Cu^{+2}(1 M)$ ;



9. Что такое соляной мостик? Для чего он служит?

10. Какой металл (железо, медь, цинк) в паре с кобальтом в гальваническом элементе будет катодом? Запишите схему гальванического элемента.

11. В контакте с каким металлом (кадмий, никель, медь, цинк) коррозия железа будет менее вероятна? Ответ обоснуйте.

12. В контакте с каким металлом (свинец, медь, кобальт, хром) коррозия железа будет более вероятна и почему?

13. Какой металл будет вытесняться цинком из водных растворов смеси солей:  $Na_2SO_4$ ,  $Fe(NO_3)_2$ ,  $KCl$ ,  $BaCl_2$ ? Объясните, почему.

14. Какой металл (хром, алюминий, свинец, серебро) в паре с медью в гальваническом элементе будет катодом? Запишите схему гальванического элемента.

15. Какой металл (свинец, хром) в паре с кобальтом в гальваническом элементе будет анодом? Запишите схему гальванического элемента.

16. Какой продукт выделяется на аноде при электролизе водного раствора смеси солей  $ZnSO_4$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ?

17. Какой процесс идет на катоде при электролизе?

18. В контакте с каким металлом (олово, железо, кадмий, хром) коррозия цинка будет менее вероятна? Запишите реакции в полужайках.
19. Какие процессы происходят на катоде при электролизе?
20. Какой продукт будет выделяться на аноде при электролизе водного раствора смеси солей:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ?
21. Какой металл (цинк, никель, олово) в паре с кадмием в гальваническом элементе будет анодом? Запишите схему гальванического элемента.
22. В контакте с каким металлом, (медь, олово, алюминий, никель) коррозия хрома будет более вероятна?
23. Вычислите электродный потенциал цинка, погруженного в раствор его соли с концентрацией ионов  $\text{Zn}^{+2}$   $C = 0,01$  моль/л .
24. Какое вещество будет выделяться на катоде из смеси одномолярных водных растворов солей ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )? Ответ обосновать.
25. Какие ионы будут разряжаться у анода при электролизе водного раствора смеси солей:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ?
26. В контакте с каким металлом (золото, висмут, медь, железо, цинк) коррозия никеля будет менее вероятна? Ответ обосновать и составить схему гальванического элемента.
27. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из медной и серебряной пластинок, погруженных в одномолярные растворы, соответственно, нитрата меди (II) и нитрата серебра.
28. Найдите эквивалентную массу олова, зная, что при токе в 2,5 А из раствора  $\text{SnCl}_2$  за 30 с выделится 0,17 г олова.
29. Одинаковые количества электричества пропускались через растворы нитрата серебра и нитрата висмута. В первом из растворов на катоде выделилось 0,9 г серебра. Сколько граммов висмута выделилось на катоде из второго раствора?
30. ЭДС гальванического элемента, составленного из медного и свинцового электродов, погруженных в молярные растворы, соответственно,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , равна 0,47 В. Изменится ли величина ЭДС, если взять 0,001 М растворы? Ответ подтвердить вычислениями.
31. При пропускании через водный раствор соли серебра электрического тока на катоде за 10 мин. выделяется 1 г серебра. Определите величину тока.
32. Какое вещество в первую очередь будет выделяться на катоде при электролизе раствора, содержащего ионы  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  в равных концентрациях? Запишите реакцию, проходящую на катоде.
33. В качестве катода гальванического элемента используется медь. Какой из металлов (серебро, никель, золото) может служить анодом этого элемента? Обоснуйте ответ.

34. Вычислите время, в течение которого необходимо пропускать ток в 5 А через раствор  $\text{FeSO}_4$ , чтобы выделить на катоде 2,8 г железа.

35. Вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного цинковым электродом, опущенным в 0,1 М раствор  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и свинцовым электродом, находящимся в 1 М растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

36. Какой из металлов (железо, свинец, никель, кадмий) следует ввести в раствор сульфата никеля, чтобы освободить его от примеси сульфата меди?

37. Вычислите время, в течение которого следует пропускать ток в 10 А через раствор сульфата меди, чтобы выделить на катоде 3,25 г меди?

38. При электролизе водного раствора одной из приведенных ниже солей (условия стандартные) на катоде выделяется водород. Укажите формулу этой соли: 1)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 2)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 3)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; 4)  $\text{CoSO}_4$ ; 5)  $\text{NiCl}_2$ .

39. Электродный потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор его соли ( $\text{Mn}^{+2}$ ), составляет – 1,1 В. Какова концентрация ионов марганца в растворе?

40. Сколько времени нужно пропускать через раствор серебряной соли ток в 3 А, чтобы покрыть предмет с поверхностью  $80 \text{ см}^2$  слоем серебра толщиной 0,005 мм (плотность серебра равна  $10,5 \text{ г/см}^3$ )?

41. Какой анион будет разряжаться на аноде при электролизе водного раствора смеси солей:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  (условия стандартные)?

42. Принимая стандартный потенциал водородного электрода равным нулю, рассчитайте потенциал водородного электрода, погруженного в чистую воду.

43. В каком направлении будут перемещаться электроны по проволоке, соединяющей полюсы элемента:  $\text{Pb} | \text{Pb}^{+2} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ ?

44. Сколько времени требуется для разложения одного моля воды посредством пропускания тока силой 5 А?

45. Что такое число переноса иона?

46. От каких параметров зависит подвижность ионов в растворе?

47. Что такое перенапряжение?

48. Что такое диффузионный потенциал?

49. Раствор содержит ионы серебра, платины и хрома одинаковой концентрации. В какой последовательности будут разряжаться эти ионы при электролизе этого раствора?

50. Перечислите конкурирующие окислительные процессы, протекающие на активном аноде.

51. Одинаковы ли будут, продукты, выделяющиеся из раствора карбоната калия и сульфата калия, при пропускании через эти растворы электрического тока?

52. Что понимают под абсолютной скоростью ионов?

53. Рассчитайте электрохимический эквивалент цинка.

54. При пропускании через раствор нитрата серебра электрического тока на катоде за 10 мин выделился 1 г серебра. Определите силу тока.

55. Через раствор хлорида железа (II) пропустили ток силой 3 А в течение 10 мин, а через раствор хлорида железа (III) – ток силой 5 А в течение 6 минут. В каком из растворов выделилось больше железа? Подтвердите ответ расчетом.

56. Какой металл в первую очередь будет выделяться на катоде при электролизе из раствора, содержащего в равных концентрациях сульфаты никеля, меди и кобальта. В какой последовательности будут разряжаться эти ионы при электролизе этого раствора?

57. Какой металл в первую очередь будет выделяться на катоде при электролизе из раствора, содержащего в равных концентрациях сульфаты ниобия, платины и ванадия?

58. При электролизе водного раствора хлорида кальция на катоде выделилось 1,7 г водорода. Какой газ выделяется на аноде, каковы его масса и объем?

59. С каким металлом (ниобий, сурьма, кобальт, литий) в гальваническом элементе олово даст меньшее значение ЭДС?

60. При электролизе расплава хлорида одновалентного металла на электродах выделилось 0,18 г металла и 0,078 л хлора (при нормальных условиях). Хлорид какого металла подвергался электролизу?

61. Определите концентрацию водного раствора хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ , зная, что ЭДС гальванического элемента:  $\text{Ba} | \text{Ba}^{2+} ( ? \text{ M}) || \text{Fe}^{3+} (1 \text{ M}) | \text{Fe}$  равна 1,24 В.

62. В каком направлении будут перемещаться электроны по проволоке, соединяющей полюсы элемента:  $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Co}^{2+} | \text{Co}$ ?

63. Какое вещество будет выделяться на катоде при электролизе расплава хлорида лития?

64. Запишите схему гальванического элемента, состоящего из золотой и серебряной пластинок, погруженных в 0,01 молярные растворы, соответственно, нитрата золота и нитрата серебра.

65. Какое вещество будет выделяться на аноде при электролизе водного раствора смеси солей хлорида кобальта и нитрата ванадия?

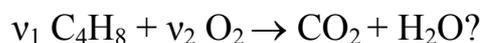
66. Вычислите ЭДС гальванического элемента:



67. Рассчитайте, сколько можно получить металлического алюминия, подвергая электролизу 534 кг оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с массой примеси 24%?

68. Чему равна сумма коэффициентов в правой части уравнения реакции:  
 $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ?

69. Чему равны стехиометрические коэффициенты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  в уравнении химической реакции сгорания органического соединения:



70. Рассчитайте электрохимический эквивалент ванадия.

71. Вычислить число переноса аниона  $\text{NO}_3^-$  в бесконечно разбавленном растворе  $\text{LiNO}_3$  при 25 °С, если известны подвижности катиона и аниона в этом растворе:

$$\lambda_{\text{Li}^+} = 32,8 \text{ см}^2 / \text{Ом} \cdot \text{моль}; \quad \lambda_{\text{NO}_3^-} = 86,2 \text{ см}^2 / \text{Ом} \cdot \text{моль}.$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Угай Я.А. Общая химия. — М, Высшая школа, 1984.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. —Л, Химия, 1986.
3. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. — СПб, Химия, 1997.
4. Харин А.Н., Катаева Н.Л., Харина Л.Г. Курс химии. — М, Высшая школа, 1983.
5. Мешковский И.К., Попков О.С. Строение вещества и химическая связь/ Учеб.пособ./ С-Петербург, Ин-т точной механики и оптики, 1999.
6. Попков О.С., Тарлаков Ю.П. Руководство по самостоятельной работе к основным разделам общей химии для студентов вечернего отделения/ Учеб.пособ./ Лен. Ин -т точной механики и оптики, 1988.
7. Земский В.И., Мешковский И.К., Новиков А.Ф. и др. Пособие по самостоятельному изучению разделов курса "Общая химия" для студентов инженерных специальностей (Конденсированное состояние вещества. Основы теории протекания химических процессов)/ Учеб.пособ./ Лен. ин-т точной механики и оптики, 1989.
8. Успенская М.В. Пособие по самостоятельному изучению раздела «Фотохимия» по курсу "Общая химия" для студентов инженерных специальностей / Учеб.пособ./ С-Петербург, Ин-т точной механики и оптики, 1999.
9. Новиков А.Ф., Успенская М.В., Клим О.В. и др. Лабораторный практикум по курсу «Общая химия», С-Петербург, Ин-т точной механики и оптики, 2000.

**ОТВЕТЫ:**

к разделу «Основные понятия и законы химии»

- |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| 1. 10,01                 | 21. 64 г/моль            |
| 6. 2,2                   | 41. 35,84 л              |
| 7. 1,5                   | 67. 0,5                  |
| 11. 40 г/моль            | 68. $33,4 \cdot 10^{23}$ |
| 12. 60 г/моль            | 69. 60 г/моль            |
| 13. 0,78 атм; 0,02 атм   | 70. 20 моль              |
| 16. $37,6 \cdot 10^{23}$ | 71. 1,96 г               |
| 17. 0,011 моль           | 72. в 4,2 раза           |

к разделу «Строение и свойства атомов»

- |                             |                            |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1. 15 p; 15e; 16n           | 16. 50                     |
| 2. 16 p; 16e; 16n           | 30. $4,14 \cdot 10^{-7}$ м |
| 11. $2,8 \cdot 10^{-19}$ Дж | 47. 4s; 3d; 4p             |
| 12. 1,2 нм                  | 59. 35 p                   |
| 15. 0,3 нм                  |                            |

к разделу «Строение и свойства молекул»

- |                             |                                        |
|-----------------------------|----------------------------------------|
| 5. 1,5                      | 70. ковалентная полярная               |
| 35. да                      | 82. 1/2; да                            |
| 47. CO                      | 83. CsH                                |
| 48. N <sub>2</sub>          | 84. H <sub>2</sub> S                   |
| 52. +3; +5; +4; +2; -3; -2. | 85. 1,03 D                             |
| 69. ионная                  | 87. $26,28 \text{ см}^3 / \text{моль}$ |

к разделу «Общие закономерности протекания химических процессов»

- |                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| 12. - 405 кДж/моль  | 38. - 3270 кДж/моль  |
| 13. - 74,3 кДж/моль | 52. да               |
| 17. - 93,3 кДж/моль | 53. 0,59; 287 л/моль |
| 37. 490,6 кДж       |                      |

к разделу «Растворы и другие дисперсные системы»

- |                    |                                        |
|--------------------|----------------------------------------|
| 19. 0,35 M         | 50. 0,01 моль/л; pH=2                  |
| 20. 73,53 г        | 51. $2 \cdot 10^{-12}$ моль/л; pH=11,7 |
| 21. 0,2 M; 0,2н    | 53. 9,8 мл                             |
| 22. 1,21           | 54. 0,008 моль                         |
| 23. 0,04 н; 0,04 г | 55. 3,39; 4,11%                        |

47.  $1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $6,3 \cdot 10^{-12}$ 

56. 8,4

48. 1:1

57.  $1,7 \cdot 10^{-10}$ 

49. 250 000 000:1

58.  $1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

к разделу «Электрохимические процессы»

7. 1,86 В; – 359 кДж

8. – 110 кДж/моль; –102 кДж/моль; –212 кДж/моль

46. 1,1 В

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### Важнейшие физико-химические постоянные

Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг $6,02 \cdot 10^{26}$ а.е.м. = 1 кг
Заряд электрона	$1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$9,11 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса протона	$1,673 \cdot 10^{-27}$ кг
Универсальная газовая постоянная	8,31 Дж/(моль · К)
Постоянная Больцмана	$1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	$6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Постоянная Фарадея	96485 Кл/моль
Скорость света	$2,998 \cdot 10^8$ м/с
Число Авогадро	$6,02 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Радиус Бора	$5,29 \cdot 10^{-11}$ м
Постоянная Ридберга (по волновому числу)	$1,097 \cdot 10^7$ м <sup>-1</sup>
Молярный объем Идеального газа	22,4 л/моль
Постоянная Ридберга (по энергии)	$1,313 \cdot 10^6$ Дж/моль = $2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж = 13,62 эВ

#### Некоторые соотношения

0 К = - 273,15 °С
RТ(при 298,15 К) = 2,48 кДж/моль
1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж = 96,486 кДж/моль = 8065,5 см <sup>-1</sup>
1 кал = 4,184 Дж
1 Дебай = $3,335 \cdot 10^{-30}$ Кл · м
$1000 \text{ см}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-20}$ Дж = 11,96 кДж/моль = 0,124 эВ
1 атм = 101325 Па = 760 мм. рт. ст.
1 мм. рт. ст. = 133,3 Па
1 Дж = $10^7$ эрг
°
1А = $10^{-10}$ м = 0,1 нм

Стандартные энтальпии образования  $\Delta H^{\circ}_{298,f}$  (кДж/моль),  $\Delta G^{\circ}_{298,f}$   
и энтропии  $S^{\circ}_{298}$  (Дж/К·моль) некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298,f}$	$S^{\circ}_{298}$	$\Delta G^{\circ}_{298,f}$	Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298,f}$	$S^{\circ}_{298}$	$\Delta G^{\circ}_{298,f}$
Na <sub>2</sub> O (т)	-416,0	72,8	-377	Zn(OH) <sub>2</sub> (т)	-642,5	96,6	
K <sub>2</sub> O(т)	-363,2			HNO <sub>3</sub> (г)	-133,9	266,3	
CuO(т)	-162,0	43,5	-129,9	HNO <sub>3</sub> (ж)	-173,3	155,7	
Cu <sub>2</sub> O(т)	-173,2	100,9		NaNO <sub>2</sub> (т)	-359,6		
MgO(т)	-601,7	26,8	-569,6	NaNO <sub>3</sub> (т)	-466,9	116,4	
CaO(т)	-635,5	39,7	-604,2	KNO <sub>2</sub> (т)	-370,5		
SrO(т)	-592,2	54,4		KNO <sub>3</sub> (т)	-492,9	133,0	
BaO(т)	-553,6	70,3		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-811,7	156,9	-689,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1635	51,0	-1578,0	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (т)	-1090,9	146,1	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (т)			-3091,9	BeO(т)	-609,6	14,14	-580,3
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	213,6	-394,4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (т)	-1385,1	149,6	
CO(г)	-110,5	197,4	-137,1	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (т)	-1117,2		
SiO <sub>2</sub> (т)	-905,4	43,2	-856,7	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (т)	-1434,4		
ZnO(т)	-348,1	43,9	-320,7	BaSO <sub>4</sub> (т)	-1465,9	132,3	
NO(г)	90,4	210,4	86,6	CaSO <sub>4</sub> (т)	-1424,4	108,4	
NO <sub>2</sub> (г)	33,9	240,4	51,5	NaF(т)	-569,3	58,6	-541,0
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	9,7	304,4	98,4	KF(т)	-562,8	66,6	
SO <sub>2</sub> (г)	-296,5	248,1	-300,2	NaCl(т)	-411,2	72,4	-384,03
SO <sub>3</sub> (г)	-395,2	256,2	-368,4	KCl(т)	-436,1	82,7	-408,0
H <sub>2</sub> O(г)	-241,8	188,7	-228,6	HF(г)	-268,7	173,5	-272,8
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,8	69,9	-237,3	HCl (г)	-92,3	186,7	-95,2
H <sub>2</sub> O (т)	-291,8			HBr(г)	-36,2	198,4	-53,3
Cl <sub>2</sub> O(г)	75,7		94,2	HI(г)	25,9	206,3	1,8
ClO <sub>2</sub> (г)	104,6		122,3	H <sub>2</sub> S(г)	-20,1	205,6	-33,8
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (г)	271,9			NH <sub>3</sub> (г)	-46,2	192,5	-16,7
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (ж)	320,9	-	-	NH <sub>4</sub> Cl(т)	-315,5	94,5	-203,9
FeO(т)	-263,8	60,8	-244,3	CH <sub>4</sub> (г)	-74,9	186,2	-50,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-821,4	87,5	-740,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,9	200,9	209,2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (т)	-1117,7	146	-1014,2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,3	219,6	68,1
NaOH(т)	-426,9			H(г)	218,0	114,6	203,24
KOH(т)	-426,0			H <sub>2</sub> (г)	0,0	130,6	0,0
Fe(OH) <sub>2</sub> (т)	-568,5			O(г)	247,6	161	230,09

Ca(OH) <sub>2</sub> (Т)	- 986,6	76,1	-896,8	N <sub>2</sub> (г)	0	200,0	0
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Т)	- 820	173,5	-	SnO(т.)	- 286,0	56,5	- 256,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Т)	- 1492	114,5	- 1348	SnO <sub>2</sub> (Т.)	580,8	52,3	- 519,3
PbO(т.)	- 219,3	66,1	- 189,1	Ti(т.)	0	30,6	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- 191,1	-	- 131,67	S(г.)	222,8	167,72	182,3
PbO <sub>2</sub> (Т.)	- 276,6	74,9	- 218,3	TiCl <sub>4</sub> (ж.)	- 804,2	252,4	- 737,4
Fe(OH) <sub>3</sub> (Т)	- 824,6			O <sub>2</sub> (г)	0,0	205,0	0,0

Стандартные электродные потенциалы металлов					
Восст.	Окисл.	$E_0, \text{В}$	Восст.	Окисл.	$E_0, \text{В}$
Li	$\text{Li}^+$	- 3.04	Ta	$\text{Ta}^{++}$	- 1.00
K	$\text{K}^+$	- 2.92	V	$\text{V}^{++}$	- 0.88
Rb	$\text{Rb}^+$	- 2.92	Zn	$\text{Zn}^{++}$	- 0.76
Cs	$\text{Cs}^+$	-2.92	Cr	$\text{Cr}^{+++}$	- 0.74
Ba	$\text{Ba}^{++}$	- 2.90	Ga	$\text{Ga}^{+++}$	- 0.52
Sr	$\text{Sr}^{++}$	- 2.89	Fe	$\text{Fe}^{++}$	- 0.44
Ca	$\text{Ca}^{++}$	- 2.87	Cd	$\text{Cd}^{++}$	- 0.40
Na	$\text{Na}^+$	- 2.71	In	$\text{In}^{+++}$	- 0.34
La	$\text{La}^{+++}$	- 2.52	Co	$\text{Co}^{++}$	- 0.28
Ce	$\text{Ce}^{+++}$	- 2.48	Ni	$\text{Ni}^{++}$	- 0.25
Nd	$\text{Nd}^{++}$	- 2.44	Mo	$\text{Mo}^{+++}$	- 0.20
Sm	$\text{Sm}^{+++}$	- 2.41	Sn	$\text{Sn}^{++}$	- 0.14
Gd	$\text{Gd}^{+++}$	- 2.40	Pb	$\text{Pb}^{++}$	- 0.13
Y	$\text{Y}^{+++}$	- 2.37	$\text{H}_2$	$2\text{H}^+$	0.00
Mg	$\text{Mg}^{++}$	- 2.34	Sb	$\text{Sb}^{+++}$	+ 0.20
Lu	$\text{Lu}^{+++}$	- 2.31	Bi	$\text{Bi}^{+++}$	+ 0.23
Sc	$\text{Sc}^{+++}$	- 2.08	Ge	$\text{Ge}^{++}$	+ 0.25
Be	$\text{Be}^{++}$	- 1.85	Cu	$\text{Cu}^{++}$	+ 0.34
Hf	$\text{Hf}^{++++}$	- 1.70	$2\text{Hg}$	$(2\text{Hg})^{++}$	+ 0.79
Al	$\text{Al}^{+++}$	- 1.70	Ag	$\text{Ag}^+$	+ 0.80
Ti	$\text{Ti}^{++}$	- 1.63	Hg	$\text{Hg}^{++}$	+ 0.86
Zr	$\text{Zr}^{++}$	- 1.53	Pt	$\text{Pt}^{++}$	+ 1.20
Nb	$\text{Nb}^{++}$	-1.10	Au	$\text{Au}^{+++}$	+ 1.50
Mn	$\text{Mn}^{++}$	- 1.05			

## Стандартные электродные потенциалы

Окисл. форма	Восстан. форма	Реакция	$E_0, \text{В}$
S(т)	$\text{S}^{-2}$	$\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S} + 2 \bar{e}$	-0,51
Se	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{Se} + 2\text{H}^+ + 2 \bar{e}$	-0,40
$\text{CrO}_4^{-2}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{-2} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3\bar{e}$	-0,13
$\text{H}^+$	$\text{H}_2(\text{г})$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2 \bar{e}$	0,0
$\text{SO}_4^{-2}$	$\text{SO}_3^{-2}$	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{-2} + 2 \bar{e} + 4\text{H}^+$	+0,22
AgCl	Ag	$\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \bar{e}$	+0,222
$\text{O}_2$	$\text{OH}^-$	$4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \bar{e}$	+0,40
$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_4^{-2}$	$\text{MnO}_4^{-2} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \bar{e}$	+0,56
$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_2(\text{т})$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^- + 3 \bar{e} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,57
$\text{ClO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 6 \bar{e} + 3 \text{H}_2\text{O}$	+0,62
$\text{I}_2$	$2\text{I}^-$	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$	+0,62
$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \bar{e} + 2\text{H}^+$	+0,68
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \bar{e} + 2 \text{H}^+$	+0,81
$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 8 \bar{e} + 10 \text{H}^+$	+0,87
$\text{NO}_3^-$	NO	$\text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 3 \bar{e} + 4 \text{H}^+$	+0,96
$\text{NO}_2^-$	NO	$\text{NO}_2^- + \bar{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{Br}_2$	$2\text{Br}^-$	$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \bar{e}$	+1,07
$\text{IO}_3^-$	$\text{I}_2$	$\text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10 \bar{e}$	+1,19
$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 \bar{e}$	+1,23
$\text{MnO}_2(\text{т})$	$\text{Mn}^{+2}$	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \bar{e} + 4\text{H}^+$	+1,28
HBrO	$\text{Br}^-$	$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} + \text{H}^+ + 2 \bar{e}$	+1,34
$\text{Cl}_2$	$2\text{Cl}^-$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \bar{e}$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	$2 \text{Cr}^{+3}$	$2 \text{Cr}^{+3} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 6 \bar{e} + 14 \text{H}^+$	+1,36
$\text{ClO}_4^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 8 \bar{e} + 8\text{H}^+$	+1,38
$2\text{ClO}_4^-$	$\text{Cl}_2$	$2\text{ClO}_4^- + 14 \bar{e} + 16\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$	+1,39
$\text{ClO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 6 \bar{e} + 6\text{H}^+$	+1,45
$2\text{ClO}_3^-$	$\text{Cl}_2$	$2\text{ClO}_3^- + 10 \bar{e} + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,47
HClO	$\text{Cl}^-$	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,49
$\text{MnO}_4^-$	$\text{Mn}^{+2}$	$\text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 5 \bar{e} + 8\text{H}^+$	+1,52
$\text{PbO}_2$	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_2^{-2}$	+1,69
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \bar{e} + 2\text{H}^+$	+1,77
$\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	$\text{SO}_4^{-2}$	$\text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{-2} + 2 \bar{e}$	+2,01
$\text{F}_2$	$2\text{F}^-$	$2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2 \bar{e}$	+2,85

### *История развития кафедры ФТОС СПбГУИТМО*

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 30-60 годах кафедра работала в рамках факультета точной механики, возглавлял кафедру профессор С.А. Щукарев. С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра вошла в его состав. В 1974-76 годы на кафедру были приглашены И.К. Мешковский, В.И. Земский и позднее Пашин В.Ф. из ФТИ им. Иоффе, а затем О.С. Попков и Ю.П. Тарлаков из ЛТИ им. Ленсовета и Новиков А.Ф. из ГОИ им. Вавилова. Заведующим кафедрой был избран И.К. Мешковский. В эти годы на кафедре была предложена и реализована новая учебная программа по курсу "Химия", которая базировалась на новейших достижениях науки и методики преподавания.

***На кафедре стало развиваться два научно-технических направления:***

***- технология оптического волокна;***

***- создание новых композиционных оптических материалов.***

В 1982 г. кафедра первой в стране стала осуществлять подготовку специалистов по волоконной оптике и была переименована в кафедру физической химии, волоконной и интегральной оптики.

В настоящее время, наряду с общенаучной химической подготовкой студентов всех специальностей университета, кафедра в рамках специальностей "Оптико-электронные приборы и системы" и "Физика и техника оптической связи" готовит специалистов в области технологии оптического волокна и кабеля, волоконных световодов и жгутов, элементов систем оптической связи, фотонных сенсоров.

Благодаря работам заведующего кафедрой, академика Российской Академии инженерных наук профессора И.К. Мешковского, профессоров В.И. Земского и А.Ф. Новикова возникла научная школа в области фотоники дисперсных и нелинейных сред. Созданы новые композиционные оптические материалы на основе пористо-го силикатного стекла с внедренными в поры молекулами органических и неорганических веществ, на основе которых впервые были созданы активные элементы твердотельных перестраиваемых лазеров на красителях, а также разработано множество волоконно-оптических и фотонных сенсоров. Доцентом Г.Б. Дейнека развиты работы по компьютерному моделированию физических и химических процессов. Кафедра осуществляет научные разработки совместно со многими зарубежными фирмами и университетами.

*За годы своего существования кафедра подготовила около 200 инженеров, многие из них стали специалистами высокого класса и руководителями научных и производственных подразделений.*