

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

А.Ф. Новиков, М.В. Успенская

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К КОМПЬЮТЕРНОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ
ПО КУРСУ ХИМИИ**

Учебное пособие



**Санкт-Петербург
2010**

УДК 546(075.8); 541.1(07)

Новиков А.Ф., Успенская М.В., Методические указания к компьютерному тестированию по курсу химии. Учебное пособие. – СПб: СПб ГУ ИТМО, 2010 – 118 с.

Пособие соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Химия» для технических нехимических специальностей, оно содержит общие указания для студентов по изучению разделов курса. Каждый раздел включает в себя программу, краткое содержание курса по данной теме, основные теоретические сведения, определение основных понятия и терминов, а также примеры решения типовых задач для самоподготовки студентов к компьютерному тестированию. В приложении дан необходимый справочный материал.

Рекомендовано к печати Ученым советом инженерно-физического факультета, протокол № 8 от 18 мая 2010.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© Санкт-Петербургский государственный
университет информационных технологий,
механики и оптики, 2010

© А.Ф. Новиков, М.В. Успенская, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общие указания и рекомендации по изучению дисциплины	4
Порядок прохождения аттестации в системе дистанционного обучения СПбГУ ИТМО	5
Основные законы и понятия химии.....	7
Современные представления о строении и свойствах атомов, Периодический закон Д.И. Менделеева	24
Химическая связь, строение и свойства молекул	32
Энергетика химических процессов. Элементы химической термодинамики	49
Химическая кинетика и равновесие	60
Основы фотохимии.....	68
Растворы и другие дисперсные системы	77
Электрохимические системы	91
Литература	108
Приложения	109
История кафедры химии	115

Общие указания и рекомендации по самоподготовке

В соответствии с заявленными целями построен материал по каждой теме, задающий, соответственно, последовательность его освоения и самоподготовки к тестированию.

В начале каждого раздела дается его содержание по пунктам согласно утвержденной программе курса. Затем в краткой конспективной форме приводится материал, подлежащий изучению. В этом конспекте курсивом выделяются наименования основных законов и понятий, а также используемых терминов. Далее приводятся их формулировки и определения, а также необходимые формулы.

Разумеется, материал конкретной части раздела ни в коей мере не может заменить учебник – это, скорее, подспорье для уже подготовленного студента, проходящего самотестирование или аттестационное тестирование. По причине ограниченности времени, отводимого в компьютерном классе на решение каждого задания (1,5 – 2 мин), пользование учебником в этих условиях для неподготовленного студента неэффективно.

По этой же причине тестовые задания не предполагают сколько-нибудь обширных расчетов или развернутых ответов на вопросы.

Далее приводится решение довольно значительного количества типичных задач с подробным разъяснением подходов и путей их решения.

В конце пособия в Приложении приведены некоторые необходимые справочные материалы.

В целом, кажется оптимальной такая последовательность работы над темой.

По учебникам и пособиям, рекомендованным по данному курсу (см. список литературы в конце), студент изучает материал в том объеме, который задается в первой части каждого раздела данного пособия. После освоения теоретических представлений он переходит к тренировочным заданиям и пытается сначала самостоятельно справиться с ними, не заглядывая в решение. Затем сопоставляет свое решение с приведенным в пособии.

Следующий этап – это самотестирование. Задания для самотестирования выбраны из основного списка тестовых заданий, но по сокращенной программе.

Предварительно следует запастись таблицами и другими информационными материалами, отсутствующими в данном пособии (Периодическая система элементов, таблицы растворимости, электроотрицательностей и проч.), а также калькулятором для проведения минимальных расчетов.

После благополучного прохождения самотестирования студент приступает к тестированию на оценку. В неблагоприятном случае студенту следует вернуться к учебнику, оптимально – к электронному, и повторить обозначенный цикл подготовки. Ну, и в любом случае – обратиться за консультацией к лектору или к ведущему преподавателю в группе.

Даже вне связи с электронным учебно-методическим комплектом, данное пособие может оказаться полезным при традиционном изучении курса химии с применением тестирования в виде коллоквиума или по индивидуальным письменным заданиям. Так или иначе, приведенная программа и ее расширение, а также примеры решения задач могут оказаться полезными для студентов, изучающих химию в высших учебных заведениях технического (нехимического) профиля.

Порядок прохождения аттестаций в системе дистанционного обучения

Аттестации проводятся в соответствии с графиком, формируемым на основании заявок учебных кафедр. График публикуется на сайте ЦДО (<http://cde.ifmo.ru/>).

На основании графика устанавливается лимит времени работы в компьютерном классе ЦДО (101 ауд.) для каждого студента. Он определяется исходя из количества тем, по которым необходимо пройти аттестацию, времени тестирования по каждой теме и объему обучающих ресурсов системы по дисциплинам, включенным в график аттестаций.

Студенты обязаны соблюдать график аттестаций.

Для прохождения аттестации по дисциплине, необходимо подать заявку через сайт системы ДО (раздел “Расписание аттестаций”).

В разделе “Расписание аттестаций” необходимо выбрать семестр и неделю. В появившемся расписании на выбранную неделю отображается информация о количестве свободных мест и поданных заявок на соответствующие сеансы по дням недели. Элементы столбца “Время” являются ссылками на окно входа в систему автоматического формирования расписания, где требуется ввести параметры своей учетной записи (логин, пароль и роль). В случае успешной проверки параметров учетной записи появится окно, где отображается список заявок конкретного пользователя, установленный лимит времени и остаток времени (в сеансах по 40 мин.). Для каждой заявки указывается дата и время, на которое подана заявка, дата подачи заявки и ее состояние.

Заявка на аттестацию может быть подана, если лимит времени, предоставленный администратором, не исчерпан. Для подачи заявки необходимо щелкнуть по ссылке “Подать заявку”, в появившемся окне выбрать из списка дату, время начала сеанса, время окончания сеанса, указать дисциплины, по которым собираетесь работать и щелкнуть по ссылке “Сохранить”. После этого заявка принимается к рассмотрению администратором (состояние “Рассматривается”). Если заявка принята, то она принимает состояние “Удовлетворена”, в противном случае – “Отклонена”. Заявка, имеющая состояние “Рассматривается”, может быть отозвана. Для перехода в окно “Отозвать заявку” необходимо щелкнуть по ссылке “Рассматривается” в строке отзываемой заявки. В открывшемся окне “Отозвать заявку” необходимо щелкнуть по ссылке “Отозвать”. На заявку с состоянием “Удовлетворена” можно подать прошение о снятии. Ссылка “Удовлетворена” предназначена для перехода в окно.

“Подать прошение о снятии заявки”, где необходимо щелкнуть по ссылке “Подать”. Если вы не хотите снимать заявку, необходимо выбрать ссылку “Вернуться назад”. Подать прошение о снятии заявки необходимо не позднее, чем за 2 дня до даты, на которую подана заявка.

Если студент не явился на сеанс по заявке со статусом “Удовлетворена”, это время вычитается из лимита времени работы в компьютерном классе ЦДО (101 ауд.). Своевременно подавайте прошения о снятии заявок!

Причину отказа заявки со статусом “Отклонена” можно узнать, перейдя по ссылке “Отклонена” в окно “Причина отказа”. Если в тексте тестового задания обнаружена опечатка или неточность, Вы можете сообщить об этом (ссылка “Сообщить об ошибках” в окне расписания аттестаций).

Допуск студентов в 101 ауд. осуществляется по расписанию, составленному в соответствии с принятыми заявками. Студент перед сеансом должен предъявить студенческий билет, отметить у сотрудника компьютерного класса, занять рабочую станцию в соответствии с номером компьютера, установленным при принятии заявки, войти в операционную систему (логин: testN, пароль: student, где N – номер компьютера), запустить обозреватель Netscape Navigator, войти в систему ДО (<http://de.ifmo.ru>) (раздел “Обучение и аттестация” – “Система тестирования”). Продолжительность сеанса определяется студентом при подаче заявки. Если время сеанса истекло, то независимо от того истекло или нет время тестирования, рабочая станция автоматически отключается, а тест считается не пройденным.

Во время аттестаций студенты обязаны соблюдать тишину и порядок. Возможность использования вспомогательных материалов определяется преподавателями и отражается в заявке кафедры. При несоблюдении студентами правил прохождения аттестаций и требований сотрудников ЦДО, сотрудники вправе принудительно заблокировать рабочую станцию студента. При этом время сеанса будет вычтено из установленного лимита.

В случае если лимит времени работы в компьютерном классе ЦДО (101 ауд.) исчерпан, аттестации могут быть пройдены в компьютерных классах факультетов и выпускающих кафедр (при наличии неиспользованных попыток). Для этого следует обратиться к куратору или к преподавателям, ведущим дисциплину. Если попытки исчерпаны, то аттестации по соответствующим темам проходят непосредственно у преподавателей.

1. Основные законы и понятия химии

1.1. Предмет химии. Понятие о материи и веществе. Химия – наука о веществах и их превращениях. Место химии среди других естественных наук, ее роль в современной науке и технологии.

1.2. Систематизация сведений об основных химических понятиях: атомы и молекулы, химический элемент. Простое и сложное вещество, вещества молекулярной и немолекулярной природы. Моль – единица количества вещества. Атомная, молекулярная, эквивалентная масса. Основные законы химии (Авогадро, состояния газа, эквивалентов, постоянства состава, простых кратных отношений, Менделеева и др.).

КОНСПЕКТ

Окружающий нас материальный мир состоит из различных видов материи: вещества и излучений (полей). Частицами вещества являются: атомы, молекулы, ионы, радикалы, ассоциаты и т.д. Каждое *вещество* обладает некоторым набором характерных признаков – свойств. *Свойства веществ* делятся на *физические* и *химические*.

При взаимодействии атомов одного *химического элемента* с атомами другого образуются частицы *химического соединения*. В связи с этим различают *простые* и *сложные вещества*.

Молекулы веществ различаются своими свойствами, из которых наиболее важным, а самое главное — поддающимся количественному определению является масса. Массы атомов и молекул выражают в *атомных единицах массы* или в *относительных атомных и молекулярных массах* соответственно. Единицей измерения количества вещества в химии является *моль*. Масса вещества, взятого в количестве 1 моль, называется *молярной массой*. Ее выражают в кг/моль или в г/моль.

Количественный состав вещества может быть выражен значениями следующих величин:

Образец вещества		Один моль вещества	
Масса	m , г	Молярная масса	M , г/моль
Количество вещества	ν , моль	1 моль	
Число частиц вещества	N	Число Авогадро	N_A , 1/моль
Объем	V , л	Молярный объем	V_M , л/моль

Основные законы химии

М.В. Ломоносов открыл и обосновал *Закон сохранения массы* (здесь и далее *курсив* означает ссылку пользователя к разделу ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ).

Затем были открыты еще три важнейших закона химии: *Закон постоянства состава*, *Закон простых кратных отношений*, *Закон простых объемных отношений*, *Закон постоянства свойств*. Далее Дальтоном была предложена атомно-молекулярная теория строения вещества.

Закон Авогадро: В равных объемах любых газов при одинаковых физических условиях содержится одинаковое число частиц.

Известны следствия из закона Авогадро:

I. При одинаковых физических условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. При нормальных физических условиях 1 моль вещества содержит число Авогадро частиц $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

II. При нормальных условиях 1 моль идеального газа занимает объем 22,4 л.

III. Отношение масс равных объемов газов равно отношению их молярных масс.

Таким образом, плотности газов пропорциональны их молярным массам:

$$D_A(B) = \frac{\rho_B}{\rho_A} = \frac{M_B}{M_A},$$

где $D_A(B)$ – плотность газа В по газу А, или отношение молярных масс газов В и А, которое можно определить простым физическим экспериментом.

При расчетах количеств газообразных веществ удобно пользоваться уравнением *закона Менделеева - Клапейрона* для идеальных газов.

Позднее был сформулирован *Закон эквивалентов*.

При обычных условиях различные газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. При этом каждый газ, входящий в состав смеси, характеризуется своим парциальным давлением.

Закон парциальных давлений установлен Дальтоном.

Основываясь на атомно-молекулярном учении, атомных массах, химических свойствах элементов, Д. И. Менделеев открыл *Периодический закон* – один из основных законов природы.

Классы неорганических соединений. Номенклатура.

Основные типы солеобразующих оксидов		
Основные оксиды	Амфотерные оксиды	Кислотные оксиды
Na_2O , MgO	Al_2O_3 , ZnO	SiO_2 , P_2O_5 , SO_3

Основные оксиды при взаимодействии с водой образуют основания.
Кислотные оксиды при взаимодействии с водой образуют кислоты.

По наличию кислорода в своем составе кислоты делятся на: кислородсодержащие (*оксокислоты*) – HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и бескислородные – HCl , H_2S , HBr .

По числу содержащихся в молекуле кислоты атомов водорода, способных замещаться атомами металла, различают кислоты одноосновные (например, хлороводород HCl , азотистая кислота HNO_2), двухосновные (сернистая H_2SO_3 , угольная H_2CO_3), трехосновные (ортофосфорная H_3PO_4) и т. д.

Еще один важный класс неорганических соединений составляют *основания*. В химии широко используются понятия *щелочи*, *основного*, *кислотного*, *амфотерного гидроксида*.

Основные гидроксиды	Амфотерные гидроксиды	Кислотные гидроксиды
NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ H_3AlO_3 , H_2ZnO_2	HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4
Основания	Основания и кислоты	Кислородсодержащие кислоты

Соли подразделяются на следующие типы:

Средние (нормальные) соли	Кислые соли	Основные соли	Двойные соли
Na_2CO_3 , MgSO_4	KHSO_4 , NaH_2PO_4	$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$	KNaSO_4

К основным видам химических реакций относятся: *реакции соединения*, *разложения*, *замещения* и *обмена*, а также *реакции нейтрализации*.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Веществом называется материя, которая имеет массу и характеризуется при определенных условиях постоянными физическими и химическими свойствами. Вещество — понятие, используемое в химии для обозначения того, из чего состоят тела и противопоставляемое понятию «тело».

К *физическим свойствам* вещества относятся: плотность, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, оптическое поглощение, твердость и т. д.

Химические свойства проявляются в превращениях веществ, то есть химические свойства характеризуются способностью веществ взаимодействовать в реакциях.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Химический элемент характеризуется определенным положительным

зарядом ядра (порядковым номером), степенью окисления, изотопным составом и др. Свойства элементов относятся и к его отдельным атомам.

Простое вещество – вещество, состоящее из атомов одного химического элемента. В природе лишь некоторые вещества существуют в виде совокупности индивидуальных атомов одного вида (благородные газы). К простым веществам относятся также вещества, состоящие из молекул, возникающих при взаимодействии атомов одного и того же химического элемента (F_2 , O_3 , N_2), различные модификации железа (различающиеся по кристаллической структуре) или серы (различающиеся по составу молекул и способу их упаковки в кристалле).

Аллотропия – существование простых веществ в нескольких формах. Аллотропными видоизменениями (модификациями) этого элемента называются различные простые вещества, образованные одним и тем же элементом.

Сложное вещество – вещество, состоящее из атомов различного типа (H_2O , BeO , HCl).

Чистые (индивидуальные) вещества – вещества, состоящие из одинаковых структурных единиц (атомов, молекул, элементарных ячеек кристаллической решетки) и в силу этого имеющие определенные собственные свойства. Строго говоря, такое состояние вещества недостижимо (законы химической термодинамики утверждают, что для получения абсолютно чистого вещества потребуется затратить бесконечное количество энергии). Тем не менее, собственные свойства вещества можно наблюдать и использовать на практике, снизив содержание примесей настолько, чтобы их вклад в изучаемое свойство стал намного ниже вклада основного вещества. Например, при содержании KCl в воде в количестве $5 \cdot 10^{-9}$ моль/л и ниже вклад KCl в электропроводность раствора не превышает 1% электропроводности самой воды, т. е. при измерении с точностью 1 % такую воду по критерию электропроводности уже можно считать чистой.

Смеси – системы, состоящие из нескольких веществ, не изменяющих в результате смешивания своих физических и химических свойств. Практическим критерием того, что некоторое вещество представляет собой смесь, является возможность сравнительно просто выделить составляющие ее чистые вещества. Для этого может быть использовано механическое разделение кристаллов различного типа, фильтрование, позволяющее отделить твердые компоненты смеси от жидких, избирательное растворение одного из компонентов в подходящем растворителе и т. п.

Химическое соединение – химически индивидуальное вещество, состоящее из атомов одних и тех же или различных элементов, важный признак химического соединения – однородность и постоянство состава. *Химическая формула* с помощью знаков химических элементов и числовых индексов показывает, в каких количественных отношениях атомы химических элементов входят в состав молекулы (в случае веществ молекулярного строения) или вещества (для веществ, образованных ионами или просто атомами). Так,

формула вещества воды H_2O указывает, что в этом веществе на каждые два атома водорода приходится один атом кислорода; так как вода состоит из молекул, то эта формула отвечает и составу молекул воды. Формула ионного вещества NaCl указывает, что в нем на каждый атом (ион) натрия приходится один же атом (ион) хлора.

Бинарные соединения состоят из атомов двух элементов. Например:

Оксиды: Na_2O , SO_2 , SO_3 , P_2O_5 .

Пероксиды: Na_2O_2 , BaO_2 .

Супероксиды: KO_3 .

Галогениды: KBr , NaI , CaCl_2 , AlBr_3 .

Халькогениды: CdS , CS_2 , K_2Te , P_4S_5 .

Нитриды: V_3N , Cl_3N , BN .

Азиды: LiN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

Фосфиды: Ca_3P_2 , Fe_3P , K_2P_5 .

Карбиды: CaC_2 , Al_4C_3 , Be_2C .

Гидриды: CaH_2 , FeH_2 , LiH и т.д.

Дальтони́ды (соединения постоянного состава) или *стехиометрические соединения* – химические соединения, состав которых постоянен и не зависит от способа их получения. Например, SO_2 , NH_3 , H_2O .

Бертолли́ды (соединения переменного состава), или *нестехиометрические соединения* – химические соединения, состав которых зависит от способа их получения. Количество атомов одного элемента, в таких соединениях выражается дробным числом. Составы, находящиеся в пределах граничных значений нарушения стехиометрического состава, называются *областью гомогенности*, или *областью нестехиометрии*.

За единицу атомной массы с 1961 г. (Международный съезд химиков в Монреале) принята $1/12$ часть массы атома углерода (изотоп ^{12}C), равная $1,660531 \cdot 10^{-27}$ кг.

Относительной атомной массой элемента называется масса его атома, вычисленная как отношение массы данного атома к атомной единице массы. Значения относительных атомных масс приводятся как массовые числа в Периодической таблице элементов Д.И. Менделеева.

Молекула (от новолат. *molecula*) – наименьшая частица вещества, определяющая его состав и свойства. Не все вещества состоят из молекул. В жидком и твердом состояниях вещества могут быть образованы непосредственно атомами (например, металлы) или ионами (например, соли).

Относительной молекулярной массой называется отношение массы данной молекулы к $1/12$ части массы атома изотопа углерода ^{12}C .

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

Моль (от лат. moles – масса) – это количество вещества определенной химической формулы, содержащее то же число формульных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов, квантов или других частиц), какое имеется в 12 г чистого изотопа ^{12}C . Число указанных частиц в 1 моле $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Эта величина называется постоянной Авогадро. Количество вещества может быть найдено по формуле: $\nu = m / M = N / N_A = V / V_M$.

Масса вещества, взятого в количестве 1 моль, называется *молярной массой*.

Молярный объем – объем 1 моля вещества. Для веществ в конденсированном (твердом или жидком) состоянии в химии чаще используются единицы $\text{см}^3/\text{моль}$; для газообразных веществ – $\text{л}/\text{моль}$.

Закон сохранения массы: Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции. Закон сохранения массы утверждает, что в *изолированных системах* масса системы сохраняется в любых, в том числе и химических процессах, так что масса продуктов реакции точно равна массе реагентов. Когда говорят о приближенности закона сохранения массы в связи с тем, что в химических реакциях изменяется энергия системы, совершают ошибку, так как пытаются применить закон сохранения к неизолированной системе.

Изолированная система – система, которая не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Законы сохранения, в том числе закон сохранения массы, действуют только в изолированных системах.

Закон постоянства состава: состав молекулярного соединения остается постоянным независимо от способа получения. В отсутствие молекулярной структуры в данном агрегатном состоянии его состав зависит от условий получения и предыдущей обработки.

Закон кратных отношений: Если два элемента образуют между собой несколько молекулярных соединений, то весовые количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же весовое количество другого, относятся между собой как небольшие целые числа. Для соединений, не имеющих молекулярной структуры, весовые количества одного из них, приходящиеся на одно и то же количество другого, могут относиться между собой как дробные числа.

Закон простых объемных отношений: При одинаковых физических условиях (P, T) объемы реагирующих газов и газообразных продуктов реакции относятся между собой как небольшие целые числа (*коэффициенты в химическом уравнении*).

Закон постоянства свойств: Свойства молекулярного вещества не зависят от способа его получения и предыдущей обработки.

Закон Авогадро: В равных объемах любых газов при одинаковых физических условиях содержится одинаковое число частиц (молекул или атомов, если простое вещество не образует молекул, как, например, He, Ar).

Относительной плотностью одного газа по другому называется отношение плотностей этих двух газов.

Закон парциальных давлений установлен Дальтоном:

$$P = \sum P_i .$$

Парциальное давление газа представляет собой то давление, которое производило бы имеющееся в смеси количество данного газа, если бы оно одно занимало при той же температуре весь объем, занимаемый смесью.

Закон парциальных давлений: давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.

Закон Менделеева – Клапейрона связывает между собою основные параметры идеального газа: $PV = \nu RT$,

где $R = 8,316 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ – универсальная газовая постоянная.

Эквивалент – это условная частица вещества, которая в определенной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или одному электрону.

Эквивалентная масса, или молярная масса эквивалента – это масса 1 моля эквивалента вещества (г/моль). Эквивалентная масса водорода равна 1,008 г/моль, так как каждый из атомов в молекуле взаимодействует с одним атомом водорода.

Эквивалентная масса простого вещества – это молярная масса данного простого вещества, приходящаяся на одну проявленную валентность:

$$\mathcal{E} = A / n_{\text{вал}} .$$

Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества.

Эквивалентная масса кислоты равна ее молярной массе, поделенной на основность кислоты. Эквивалентная масса основания равна его молярной массе, деленной на валентность металла, образующего основание. Эквивалентная масса соли равна его молярной массе, деленной на произведение валентности металла на число его атомов в молекуле. Формулы для вычисления эквивалентных масс сложных веществ через их молярные массы M таковы:

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{\text{число атомов элемента} \cdot \text{валентность элемента}} ;$$

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{основность кислоты}} ;$$

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{кислотность основания}} ;$$

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}} .$$

Закон эквивалентов: При образовании молекулярных веществ из простых они соединяются друг с другом массами, пропорциональными массам их химических эквивалентов (эквивалентным массам). Запись закона:

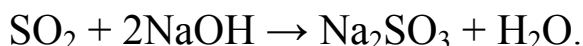
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} .$$

Оксидом называется соединение двух элементов, одним из которых является кислород.

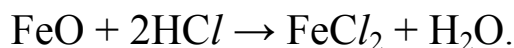
Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями, например, CO, NO, N₂O.

Солеобразующие оксиды взаимодействуют с кислотами и с основаниями, например, CO₂, N₂O₅, Na₂O.

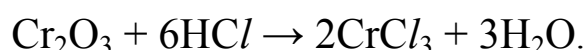
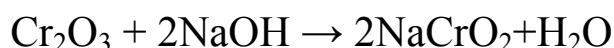
Кислотным называется такой *оксид*, который образует соли с основаниями или основными оксидами, например, диоксид серы:



Основным является такой *оксид*, который образует соли с кислотами или кислотными оксидами, например, оксид железа:



Амфотерные оксиды образуют соли как с кислотами, так и с основаниями (а также с кислотными и основными оксидами). Например:



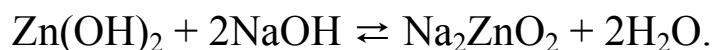
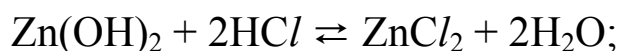
Пероксидами называются соли пероксида (перекиси) водорода H₂O₂, например, Na₂O₂, CaO₂. Характерной особенностью строения этих соединений является наличие в их структуре двух связанных между собой атомов кислорода («кислородный мостик»), например: Na — O — O — Na.

Гидроксиды имеют общую формулу $\text{Э}(\text{OH})_x$. Согласно теории электролитической диссоциации к гидроксидам относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием гидроксид-ионов, т. е. основные гидроксиды.

С точки зрения протолитической (протонной) теории *основаниями* считают вещества, которые могут быть акцепторами протонов, т. е. способны присоединять ион водорода. С этих позиций к основаниям следует относить не только основные гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_x$, но и некоторые другие вещества, например аммиак, молекула которого может присоединять протон, образуя ион аммония: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

Щелочи – гидроксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочно-земельных (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) металлов, более или менее растворимые в воде.

Амфотерные гидроксиды способны диссоциировать в водных растворах как по типу кислот (с образованием катионов водорода), так и по типу оснований (с образованием гидроксильных анионов); они могут быть и донорами, и акцепторами протонов. Поэтому амфотерные гидроксиды образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями – свойства кислот:



Ввиду двойственного характера амфотерные гидроксиды имеют два названия: например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – гидроксид цинка, или H_2ZnO_2 – цинковая кислота. К амфотерным гидроксидам относятся также $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и др.

Кислоты. С точки зрения протолитической (протонной) теории кислот и оснований, кислотами называются вещества, которые в реакциях могут быть донорами протонов, т. е. способны отдавать ион водорода. Кислоты включают в себя атомы водорода, способные замещаться металлом, и кислотный остаток. С позиций теории электролитической диссоциации, к кислотам относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием ионов водорода.

Оксокислоты имеют общую формулу $\text{H}_x\text{A}_y\text{O}_z$, где $\text{A}_y\text{O}_z^{x-}$ – анион (кислотный остаток), А – кислотообразующий элемент.

Основания состоят из атомов металла и одной или нескольких групп OH. Основания, растворимые в воде, называются *щелочами*.

Орто-форма кислородсодержащей кислоты содержит наибольшее количество H_2O , которое может быть выделено из кислоты, в частности, нагреванием. Например, $2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$.

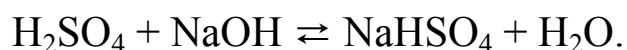
Пиро-форма кислородсодержащей кислоты содержит небольшое количество H_2O , которое может быть выделено из кислоты, в частности, нагреванием. Например, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Мета-форма кислородсодержащей кислоты содержит наименьшее количество H_2O , которое может быть выделено из кислоты, в частности, нагреванием. Дальнейшее обезвоживание мета-кислоты приводит к образованию оксида. Например, $2\text{HPO}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

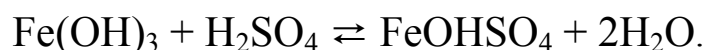
Соли можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла или как продукты полного или частичного замещения гидроксильных групп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками.

Средние (нормальные) соли образуются при полном замещении атомов водорода в молекуле кислоты.

Кислые соли (гидросоли) образуются при неполном замещении атомов водорода в молекуле кислоты. Кислые соли образуются многоосновными кислотами. Кислые соли получаются при взаимодействии кислот с основаниями в тех случаях, когда количество взятого основания недостаточно для образования средней соли, например:



Основные соли (гидроксосоли) образуются при частичном замещении гидроксильных групп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками. Основные соли могут быть образованы только многокислотными гидроксидами. Основные соли образуются в тех случаях, когда взятого количества кислоты недостаточно для образования средней соли, например:

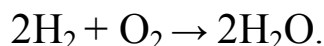


Химическая реакция – процесс превращения одних веществ в другие. Химическая реакция - синоним понятий "химическое явление", "химическое превращение".

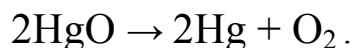
Химическое уравнение является уравнением материального баланса, показывающее, в каких количественных соотношениях взаимодействуют реагенты и образуются продукты реакции. Ошибочным является представление о том, что уравнение реакции описывает химизм процесса, т.е. указывает, какие частицы (атомы, ионы, молекулы) и в каком соотношении сталкиваются и реагируют. Уравнение реакции является конкретизацией закона сохранения массы для химических явлений.

Коэффициенты в химическом уравнении реакции перед формулами веществ показывают, в каких мольных отношениях взаимодействуют реагенты и образуются продукты реакции. Они подбираются таким образом, чтобы слева и справа от знака равенства было одинаково число атомов каждого химического элемента.

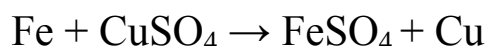
Реакции соединения – это такие реакции, в результате которых из молекул двух или нескольких веществ образуются молекулы одного нового вещества. Например, образование воды из водорода и кислорода:



Реакции разложения – это такие реакции, в результате которых из молекул одного вещества образуются молекулы нескольких новых веществ. Например:

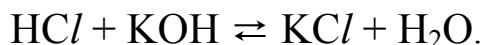


Реакции замещения – это такие реакции, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы в молекулах сложного вещества. Например, замещение меди железом в сернокислой меди:

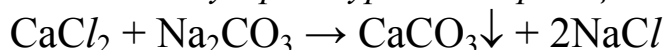


или вытеснение иода хлором: $2\text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{KCl}.$

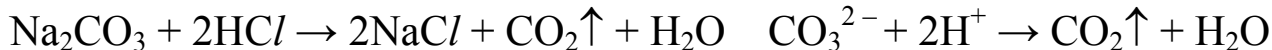
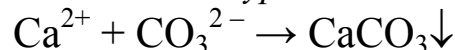
Реакции обмена – это такие реакции, в результате которых молекулы двух веществ обмениваются своими составными частями, образуя молекулы двух новых веществ. Например, взаимодействие раствора кислоты со щелочью:



Молекулярные уравнения реакций:



Ионные уравнения:



Реакция нейтрализации – это реакция между кислотой и основанием, в результате которой получается соль и вода, например, в молекулярном виде: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}.$ В ионном виде: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}.$

Нормальные условия (принятое сокращение – н. у.): температура – 0 °С (273,15 К), давление – 101325 Па (1 атм, 760 мм рт. ст.). Не путать со *стандартными условиями*.

Стандартные условия: температура +25 °С (298,15 К), давление 101325 Па (1 атм, 760 мм рт. ст.).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.

Определите относительную и абсолютную (в кг) массу молекулы ортофосфата натрия (Na_3PO_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 $1 \text{ а.е.м.} = 1,660531 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$:

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

Пример 2.

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

Решение:

Молярная масса молекулярного кислорода составляет:

$$M(\text{O}_2) = 16 \cdot 2 = 32 \text{ г/моль}.$$

Число молей вещества рассчитывается по следующей формуле:

$$\nu = m / M.$$

Подставляем в это уравнение известные данные и находим искомое количество молей:

$$\nu = 96 \text{ г} / (32 \text{ г/моль}) = 3 \text{ моль}.$$

По следствию из закона Авогадро, моль любого вещества содержит одно и то же количество частиц: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. 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 молярную 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 Γ по воздуху B , а M_Γ и M_B – молярные массы газа и воздуха, соответственно.

Молярная масса воздуха считается равной 29 г/моль. Следовательно, молярная масса определяемого газа равна: $M_\Gamma = 1,1 \cdot 29 = 32 \text{ г/моль}$.

Используя Периодическую систему элементов, определяем, что двухатомным газом с данной молярной массой может быть только кислород O_2 , так как молярная масса элементарного кислорода составляет $M_O = 16 \text{ г/моль}$.

Пример 4.

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

Решение:

Эквивалентная масса соли равна молярной массе, поделенной на произведение числа атомов металла и валентности металла. Молярная масса этой соли равна:

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

Отсюда эквивалентная масса $Al(NO_3)_3$: $\mathcal{E} = 213 / (1 \cdot 3) = 71 \text{ г/моль.}$

Пример 5.

При соединении 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа FeS . Найти эквивалентную массу железа.

Решение:

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

Используем закон эквивалентов:

$$\frac{m_{Fe}}{m_S} = \frac{\mathcal{E}_{Fe}}{\mathcal{E}_S},$$

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

$$\mathcal{E}_S = M_S / n_{\text{вал}} = 32 / 2 = 16 \text{ г/моль.}$$

Подставляем это значение в выражение закона эквивалентов:

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

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

Пример 6.

При температуре $+20^\circ\text{C}$ и давлении 94,7 кПа некоторое количество газа занимает объем 145 мл. Найти, какой объем займет то же количество газа при 0°C и давлении 101,1 кПа.

Решение:

Согласно закону Менделеева-Клапейрона, универсальная газовая постоянная $R = P \cdot V / T$ (для одного моля вещества). Следовательно, для одного и того же количества вещества справедливо соотношение:

$$P_0 \cdot V_0 / T_0 = P \cdot V / T.$$

Отсюда:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T},$$

$$\text{таким образом, искомый объем газа } V_0 = \frac{94,7 \cdot 145 \cdot 273}{101,1 \cdot 293} = 126,5 \text{ мл.}$$

Пример 7.

Определите молярность 4 н. (четырёхнормального) раствора серной кислоты H_2SO_4 .

Решение:

Молярную концентрацию раствора (C_M) определяют по формуле:

$$C_M = \nu / M = \frac{m}{M \cdot V},$$

где m и M – масса и молярная масса вещества, V – объем (л).

Нормальностью, или нормальной концентрацией (C_N) называется количество эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора.

Определяем эквивалентную массу двухосновной серной кислоты:

$$\mathcal{E}(H_2SO_4) = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{основность кислоты}} = \frac{98 \text{ г/моль}}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

Соответственно, масса серной кислоты в 4 н. растворе равна:

$$m = \mathcal{E} \cdot C_N; \quad m = 49 \text{ г/моль} \cdot 4 = 196 \text{ г.}$$

Отсюда, зная массу растворенного вещества и его молярную массу, легко определить молярную концентрацию раствора:

$$C_M = 196 \text{ г} / (98 \text{ г/моль}) \cdot 1 \text{ л} = 2.$$

Это – двухмолярный (2М) раствор серной кислоты.

Пример 8.

5 г уксусной кислоты CH_3COOH , растворено в 1 л этанола C_2H_5OH . Вычислите молярную концентрацию $C_{\text{мол}}$ 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 указанная масса содержит количество вещества:

$$\nu = m / M; \quad \nu = 5 \text{ г} / 60 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,08 \text{ моль}.$$

Масса использованного растворителя равна ($1 \text{ л} = 1000 \text{ см}^3$):

$$m = 1000 \text{ см}^3 \cdot 0,789 \text{ г/см}^3 = 789 \text{ г} = 0,789 \text{ кг этанола}.$$

Моляльная концентрация раствора определяется как:

$$c_{\text{мол}} = \nu / 1 \text{ кг растворителя}.$$

Следовательно, моляльность полученного раствора равна:

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

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 9.

Вычислите массовые доли элементов в оксиде фосфора (V).

Решение:

Химическая формула оксида фосфора (V) есть P_2O_5 . Находим молярную массу этого оксида:

$$M(\text{P}_2\text{O}_5) = 31 \cdot 2 + 16 \cdot 5 = 142 \text{ г/моль}.$$

Тогда можно составить пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 142 \text{ г соединения} & - & 100 \% \\ 2 \cdot 31 \text{ г фосфора} & - & x \%. \end{array}$$

$$x = \frac{2 \cdot 31 \cdot 100}{142} \approx 0,437 = 43,7 \ \%.$$

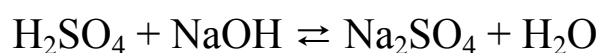
Массовая доля кислорода: $100 - 43,7 = 56,3\%$.

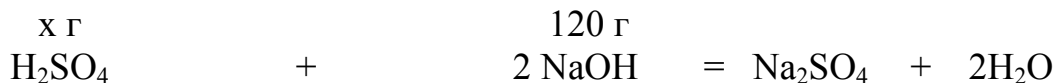
Пример 10.

Определите массу серной кислоты, израсходованной для нейтрализации 120 г гидроксида натрия.

Решение:

Записываем уравнение химической реакции нейтрализации и находим молярные массы серной кислоты H_2SO_4 и гидроксида натрия 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:

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

Пример 11.

Найти молекулярную формулу соединения, в котором содержится 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:

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

Таким образом, простейшая формула рассматриваемого соединения – Na_2SO_4 . Относительная молекулярная масса этого соединения равна 142, т.е. совпадает с заданной. Следовательно, эта формула является и молекулярной.

Пример 12.

Выразите в граммах массу одной молекулы оксида серы (IV).

Решение:

Формула оксида серы (IV) – SO_2 .

Находим молярную массу этого оксида:

$$M(\text{SO}_2) = 32 + 16 \cdot 2 = 64 \text{ г/моль}.$$

1 моль SO_2 содержит число Авогадро молекул ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$).

Отсюда можно найти массу одной молекулы:

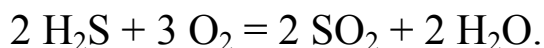
$$m = \frac{64 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,06 \cdot 10^{-22} \text{ г}.$$

Пример 13.

Сколько литров кислорода потребуется для полного сжигания 10 л сероводорода H_2S при нормальных условиях?

Решение:

Под сгоранием понимается реакция взаимодействия вещества с кислородом. Записываем уравнение протекающей в данном случае реакции:



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.

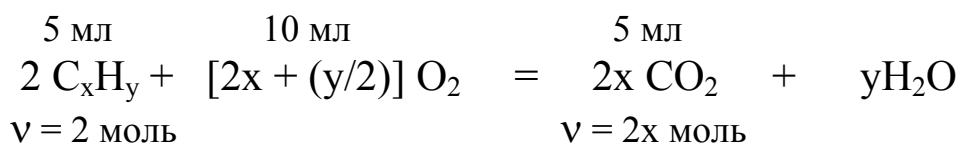
Пример 14.

Для установления формулы газообразного углеводорода 5 мл его окислили 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 C_xH_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 $x = 1$:

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

Отсюда:

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

Соответственно, простейшая формула соединения C_xH_y есть CH_4 .

2. Современные представления о строении и свойствах атомов, Периодический закон Д.И. Менделеева

2.1. Общие представления о строении атомов: ядро и электроны; заряд и масса электрона. Заряд ядра атома и количество электронов в атоме. Массовое число и масса атома, понятие об изотопах. Количество протонов и нейтронов в ядре атома. Понятие об ионах и ионизации атомов, энергия (потенциал) ионизации. Энергия ионизации одноэлектронных частиц.

2.2. Эмиссионные и абсорбционные спектры атома водорода, их линейчатый характер. Уровни энергии электрона в атоме водорода. Энергетические переходы электрона при поглощении и испускании излучения. Уравнение и константа Ю. Ридберга. Атомная абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия, ее применения в технике, в частности, для мониторинга состава окружающей среды.

2.3. Предпосылки квантово-механической модели атома: теория Н. Бора, концепция Л. де Бройля, принцип неопределенности В. Гейзенберга, концепция о квантах М. Планка. Волновое уравнение Э. Шредингера. Понятие о волновой функции и атомной орбитали. Радиальная и угловые составляющие волновой функции, квантовые числа. Плотность вероятности нахождения электрона на различных расстояниях от ядра. Атомный радиус. Энергетические уровни и орбитали электронов в атоме водорода и в других одноэлектронных системах.

2.4. Многоэлектронные атомы. Расщепление энергетических уровней электронов, роль экранирования заряда ядра электронами внутренних орбиталей. Эффективный заряд ядра многоэлектронного атома. Последовательность заполнения электронами орбиталей в многоэлектронных атомах. Принцип В. Паули, правило Ф. Хунда, правило В.М. Клечковского. Таблица В.О. Гольданского как модель Периодической системы (ПС) элементов Д.И.Менделеева.

2.5. Первоначальная и современная формулировки Периодического закона. Структура ПС, коротко-периодное и длинно-периодное представления Периодической таблицы. Связь электронного строения атомов и свойств элементарных веществ. Элементы s-, p-, d-, f- типов. Периодическое изменение некоторых свойств изолированных атомов (энергия ионизации,

энергия сродства к электрону, электроотрицательность по Л. Полингу, окислительно-восстановительные свойства, радиусы атомов и ионов, физические свойств простых веществ и др.). Классификация химических элементов. Распространенность химических элементов в природе.

КОНСПЕКТ

2.1 Общие представления о строении атомов

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных *электронов*, например, атом водорода содержит один *протон* в качестве ядра и один электрон. Порядковый номер элемента в Периодической системе элементов соответствует относительному заряду ядра атома, т.е. количеству протонов в его ядре и количеству электронов в его оболочке. Массовое число соответствует массе атома, отнесенной к одной углеродной единице, или массе, выраженной в атомных единицах массы, или массе одного моля вещества, выраженной в граммах. Ядро атома содержит целое число протонов и *нейтронов*, поэтому массовые числа *изотопов* являются целочисленными величинами. Приводимые в ПС массовые числа есть среднее от массовых чисел входящих в реальное простое вещество изотопов.

Один или несколько электронов могут быть удалены из атома – таким образом возникают положительно заряженные *ионы*. Для этого требуется так называемая *энергия ионизации* $E_{и}$. Атом теоретически может иметь столько значений энергий ионизации, сколько имеется электронов в его оболочке. Энергия ионизации одноэлектронной частицы описывается выражением для *терма атома* E_T .

2.2 Эмиссионные и абсорбционные спектры, или спектры испускания и поглощения излучения атомом водорода

В отличие от спектра излучения нагретого тела, спектры газообразных простых веществ имеют дискретный (линейчатый) характер. В частности, атомарный водород показывает в видимой области четыре *спектральные линии* (спектральная серия А. Бальмера). Каждая спектральная линия может быть охарактеризована определенной длиной волны и частотой излучения, а также энергией. Для одноэлектронной частицы предложена модель о возможном нахождении электрона в атоме на строго определенных энергетических уровнях, характеризующихся целочисленными значениями n в уравнении терма в атоме. Поглощение и испускание излучения атомом связывается в этой модели с переходами электрона с уровня на уровень. Дискретные значения энергии таких переходов ΔE даются *формулой Ридберга*. Атомная абсорбционная и эмиссионная спектроскопия нашла применение в технике, в частности, для мониторинга окружающей среды.

2.3 Квантовомеханическая модель атома водорода

Квантовая теория М. Планка основана на положении, утверждающем, что частицы поглощают и излучают энергию не любыми ее количествами, а только кратными некоторым минимальным значениям энергии $E_{\text{кв}}$. Частицы были названы *квантами*.

Квантовомеханическая модель атома водорода, в отличие от планетарной модели Н. Бора, описывает состояние электрона в атоме *волновым уравнением Э. Шредингера* ($\hat{H} \Psi = E \cdot \Psi$) с граничными условиями, накладываемыми на решение этого уравнения относительно *волновой функции* Ψ . Собственная волновая функция Ψ характеризует состояние электрона и называется атомной орбиталью. Волновую функцию находят из точного решения уравнения Шредингера в виде произведения *радиальной* $R(r)$ и *угловой* $Y(\theta, \varphi)$ частей волновой функции: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$.

Решение волнового уравнения содержит некоторые целые числа, называемые *квантовыми числами* (главное n , орбитальное l и магнитное m_l число). Помимо этого, электрону в атоме приписывается и четвертое квантовое число – спиновое. Таким образом, сочетание четырех квантовых чисел однозначно определяет состояние и характеристики электрона на различных энергетических уровнях и орбиталях в атоме. Этим орбиталям приписывается обозначение, включающее в себя главное квантовое число как указание уровня и обозначение типа орбитали, например, 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d и т.д.

2.4 Многоэлектронные атомы

Ввиду взаимодействия электронов в оболочке атома и экранирования ими заряда ядра различные орбитали одного уровня (2s и 2p, 3s, 3p и 3d) приобретают уже несколько различную энергию – происходит расщепление уровня на подуровни. По этой причине орбитали различных уровней перекрываются и последовательность заполнения их электронами по мере возрастания энергии уже не подчиняется простым рядам: 1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d и т.д. Принципы заполнения атомных орбиталей основываются на принципе минимума энергии (электрон поступает на ту атомную орбиталь, энергия которой минимальна), *правиле Ф. Хунда* (о максимальной мультиплетности электронов на орбиталях данного типа на уровне) и *принципе В. Паули* (об уникальности набора квантовых чисел для электрона). Реальная последовательность заполнения электронами орбиталей описывается *правилом В.М. Клечковского* [о сумме $(n + l)$] и *таблицей Гольданского*. Таким образом, квантовомеханическая модель атома приводит к последовательности заполнения электронами орбиталей атомов, адекватной тому, что имеется в реальности, отображаемой *Периодическим законом* и *Периодической системой элементов* Д.И. Менделеева.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Электрон – элементарная частица, несущая отрицательный заряд $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл; масса – $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

Протон – ядро атома водорода, элементарная частица, несущая положительный заряд $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл; масса – $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг.

Нейтрон – электрически нейтральная элементарная частица с массой $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг.

Изотопы – атомы одного и того же элемента, содержащие одинаковое число электронов и протонов, но разное число нейтронов.

Ион – положительно или отрицательно заряженная частица с дефицитом или избыточным количеством электронов в оболочке.

Энергия ионизации есть та минимальная энергия, которая необходима для удаления электрона из атома на бесконечное расстояние от него.

Терм – энергетическая характеристика атома, численно равная энергии ионизации, описываемая для одноэлектронных атомов следующим выражением:

$$E_T = R \cdot Z^2 / n^2,$$

где R есть константа Ридберга (1314 кДж/моль, или $13,6$ эВ); Z – относительный заряд ядра атома или иона (1, 2, 3 и т.д.); n – главное квантовое число, равное 1 для основного состояния частицы и 2, 3, 4, 5 ... – для возбужденных состояний.

Спектральные линии – узкие характеристические линии в спектре испускания атомарного вещества, водород показывает в видимой области четыре линии (спектральная серия Бальмера). У водорода имеются также серии дискретных линий в ультрафиолетовой (серия Лаймана) и инфракрасной (серии Пашена и Бреккета) областях спектра.

Формула Ридберга для одноэлектронного атома (иона) количественно описывает электронные переходы в атоме, которые обуславливают спектры поглощения и испускания:

$$\Delta E = R \cdot Z^2 [(1/n_i^2) - (1/n_j^2)],$$

здесь, R – константа Ридберга; $n_i = 1, 2, 3, 4, \dots$, а $n_j = 2, 3, 4, 5, \dots$ соответственно.

Квант – наименьшее количество энергии, которым может обладать поглощаемая и излучаемая радиация:

$$E_{\text{кв}} = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda,$$

здесь ν и λ – это частота и длина волны световых колебаний, а h – постоянная Планка, ее значение: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Объединяя известную формулу А. Эйнштейна ($E = m \cdot c^2$) с уравнением М. Планка ($E = h \cdot c / \lambda$), получаем связь длины волны и массы покоя фотона: $\lambda = h / m \cdot c$.

Волновое уравнение Э. Шредингера:

$$\nabla^2_{x,y,z} \Psi + (8\pi^2 m_e / h^2) \cdot (E - E_{\text{пот}}) \cdot \Psi = 0,$$

(в более компактном представлении $\hat{H} \Psi = E \cdot \Psi$) описывает состояние электрона в атоме. В этом уравнении E и $E_{\text{пот}}$ – общая и потенциальная энергия электрона, а Ψ – волновая функция.

Волновая функция Ψ является решением волнового уравнения, она определяет вероятность P обнаружения электрона в пространстве вокруг ядра: $P = f(\Psi \cdot \Psi^*)$. На волновую функцию накладываются граничные условия: $\Psi|_{x=0} = 0$, $\Psi|_{x=\infty} = 0$. Вследствие этого в выражении для Ψ появляются квантовые числа n (главное), l (орбитальное) и m_l (магнитное). Квантовое число n принимает значения 1, 2, 3, 4 и т.д.; $l \leq (n - 1)$; $m_l \leq |l|$. Четвертое квантовое число s может принимать значения $\pm 1/2$.

Радиальная часть волновой функции зависит от главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел и по экспоненциальному закону уменьшается с расстоянием от ядра.

Угловая часть волновой функции зависит от квантовых чисел l и m_l (магнитного квантового числа): $Y(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$ и выражается степенным рядом тригонометрических функций $\sin \theta$ и $\cos \varphi$.

Правило Клечковского: Заполнение электронами орбиталей многоэлектронных атомов происходит в порядке последовательного возрастания суммы квантовых чисел ($n + l$). В случае их равенства для различных орбиталей в первую очередь заполняется орбиталь с меньшим значением n .

Правило Хунда: В основном состоянии атома при последовательном заполнении электронами орбиталей данного типа суммарный спин электронов на этих орбиталях (мультиплетность) должен быть максимальным.

Принцип Паули: В любой многоэлектронной системе в каждом состоянии, определяемом полным набором четырех квантовых чисел не может быть более одного электрона.

Периодический закон (система) Д.И. Менделеева: Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда их атомов. Точнее, свойства элементов изменяются периодически в связи с формированием сходной структуры электронных оболочек при последовательном возрастании заряда ядра атомов.

Графическим представлением Периодического закона является *Периодическая таблица элементов* Д.И. Менделеева.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.

Сколько протонов, нейтронов, электронов содержится в атоме урана ^{238}U ?

Решение:

Порядковый номер урана в Периодической системе Д.И. Менделеева – 92, следовательно, он содержит 92 протона и 92 электрона. Массовое число изотопа равно 238, оно включает в себя массы как протонов, так и нейтронов, таким образом, ядро атома урана-238 содержит $238 - 92 = 146$ нейтронов.

Пример 2.

Какие из приведенных пар атомов и ионов имеют одинаковую электронную конфигурацию ($\text{Ca} - \text{Ca}^{2+}$; $\text{Sr}^{2+} - \text{Br}^-$; $\text{S}^{2-} - \text{Se}^{2-}$; $\text{Xe} - \text{I}$, $\text{Cu} - \text{Au}$) ?

Решение:

Пары ($\text{Ca} - \text{Ca}^{2+}$), ($\text{S}^{2-} - \text{Se}^{2-}$) и ($\text{Cu} - \text{Au}$) 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^{2+} и Br^- имеют одинаковое количество электронов – по 36, и распределяются они по орбиталям, естественно, одинаковым образом. То же самое можно сказать и о паре ($\text{Xe} - \text{I}$): здесь частицы имеют одинаковое число электронов – по 54.

Пример 3.

Вычислить длину волны для электрона, двигающегося со скоростью

$$v = 3 \cdot 10^3 \text{ км/с.}$$

Решение:

Согласно соотношению Л. де Бройля, взаимосвязь между скоростью движения микрочастицы v и длиной волны λ выражается как:

$$\lambda = h / m \cdot v ,$$

где h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ 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 $3,0 \cdot 10^6$ 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.

Вычислить значение энергии ионизации (в Дж и в эВ) иона бора B^{4+} ?

Решение:

Нейтральный атом бора 5B расположен в Периодической системе под пятым номером, заряд ядра его +5, атом содержит в электронной оболочке, соответственно, пять электронов. Ион же бора B^{4+} 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 в атоме.

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 даст в результате $340,62$ эВ.

Пример 5.

Укажите элемент, образующий отрицательный трехзарядный ион Э^{3-} с электронной конфигурацией $3d^{10} 4p^6$?

Решение:

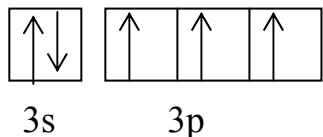
Согласно правилу Клечковского и принципу Паули, правильная последовательность заполнения электронами орбиталей данного иона, начиная с первой, выглядит так: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$. Таким образом, оболочка иона определяемого элемента в целом содержит 36 электронов. С другой стороны, отрицательный трехзарядный ион содержит, по определению, на три электрона больше, чем нейтральный атом, следовательно, в нейтральном атоме этого элемента имеется 33 электрона. Из условия нейтральности атома можно заключить, что относительный заряд его ядра тоже 33, значит, этот атом имеет в ПС тот же порядковый номер 33. Находим его в таблице – это мышьяк As, а его трехзарядный ион – это As^{3-} .

Пример 6.

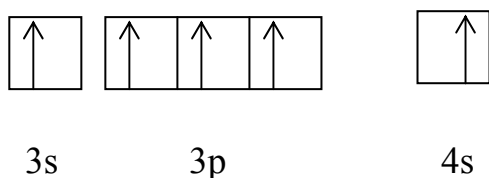
Каковы электронная конфигурация и валентность атома фосфора ${}^{15}\text{P}$ в основном и в возбужденном состояниях?

Решение:

Фосфор в ПС стоит под номером 15. Это значит, что в его оболочке содержится 15 электронов. Согласно правилу Клечковского и принципу Паули, правильная последовательность заполнения электронами орбиталей данного атома в основном состоянии выглядит так: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. По правилу Хунда, три орбитали 3p-типа заняты тремя неспаренными электронами, тем самым обеспечивая атому в основном состоянии валентность 3.



Возбуждение электронов в атоме приводит к переходу электрона с более низкой по энергии атомной орбитали на другую более высокую, например, с 3s-орбитали на 4s-орбиталь. Таким образом, в оболочке атома появляются уже пять неспаренных, то есть валентных электронов, и валентность возбужденного атома становится равной 5.

Пример 7.

Какими значениями квантовых чисел может характеризоваться валентный электрон в атоме иода I ?

Решение:

Валентным в атоме иода является неспаренный электрон, находящийся на 5p-орбитали. Пятый уровень характеризуется главным квантовым числом $n = 5$, орбитальное квантовое число для любого p-состояния $l = 1$. Значения магнитного квантового числа в этом случае становятся равными $m_l = -1, 0, +1$. Спиновое число для единственного неспаренного электрона на p-орбитали равно $+1/2$ или $-1/2$.

Пример 8.

Какова длины волны (нм) излучения, имеющего энергию кванта света 3,3 эВ ?

Решение:

Энергия кванта света $E_{\text{кв}}$ и длина волны λ связаны следующим соотношением:

$$E_{\text{кв}} = h \cdot c / \lambda,$$

где h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); c – скорость света ($3,0 \cdot 10^8$ м/с).

1 эВ составляет $1,60 \cdot 10^{-19}$ Дж, а 3,3 эВ составляют $5,28 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Итак, $\lambda = h \cdot c / E_{\text{кв}} = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3,0 \cdot 10^8 / 5,28 \cdot 10^{-19} = 3,76 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 376 \text{ нм}$.

Пример 9.

Каково максимальное число электронов на 5d-орбиталях атома?

Решение:

5d-орбиталь характеризуется пятью значениями магнитного квантового числа $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$, следовательно, на пятом энергетическом уровне имеется пять орбиталей 5d-типа. По принципу Паули, на каждой орбитали может находиться как максимум два электрона, следовательно, 5d-орбитали в атоме могут содержать не более 10 электронов.

Пример 10.

При каком переходе поглощается максимальное количество энергии: $2s \rightarrow 2p$; $2s \rightarrow 3s$; $3s \rightarrow 3p$; $4s \rightarrow 3d$; $5s \rightarrow 4d$?

Решение:

Из энергетической диаграммы состояний электронов в атоме видно, что по мере перехода к состояниям с более высокими значениями главного квантового числа разность энергий между соседними уровнями становится все меньше и меньше. Более того, орбитали разных уровней начинают перекрываться, так что, к примеру, 4s-орбиталь оказывается несколько ниже по энергии, чем 3d (что описывается правилом Клечковского). Еще меньше различие по энергии между 5s- и 4d-орбиталями.

Таким образом, переходы между названными орбиталями весьма незначительны по затратам энергии. Сравнивая оставшиеся три варианта, следует исходить из положения, что переходы между орбиталями в пределах одного уровня (в частности, для второго и третьего уровня) менее энергичны, чем переходы с орбиталей одного уровня на соответствующие орбитали другого уровня. Поэтому правильным выводом будет тот, что максимальной затраты энергии потребует переход $2s \rightarrow 3s$.

3. Химическая связь, строение и свойства молекул

3.1. Энергетическое условие возникновения и энергия химической связи. Принцип максимального перекрывания электронных орбиталей, направленность связи, валентные углы. Длина химической связи. Пространственная конфигурация некоторых простых молекул (H_2O , NH_3 и др.). Частота химической связи, молекулярные спектры, применение молекулярной спектроскопии для анализа объектов окружающей среды.

3.2. 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 (σ - и π - типы). Кратность и насыщенность химической связи.

3.3. Понятие о гибридизации атомных орбиталей. Типы гибридизации. Пространственное строение молекул. Асимметрический атом углерода, оптическая активность. Теория резонанса валентных схем. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи, в частности, в простых молекулах и молекулярных ионов (CO , NH_4^+ и др.), а также в комплексных соединениях.

3.4. 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.

3.5. 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.

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

КОНСПЕКТ

3.1 Условия возникновения и характеристики химической связи

Основное условие образования *химической связи* состоит в том, что при образовании стабильного химического соединения общая энергия такого ансамбля частиц должна понижаться по сравнению с энергией составляющих это соединение атомов и достигать своего минимума. Мерой прочности связи является *энергия химической связи*.

Важной характеристикой связи является *длина химической связи*. Чем больше энергия, тем прочнее химическая связь, тем меньше ее длина.

Поскольку во всех химических соединениях длина химической связи всегда меньше суммы радиусов составляющих молекулу атомов, имеет место перекрывание атомных орбиталей в молекуле. Связь образуется в направлении максимального перекрывания атомных орбиталей. С этим связаны

пространственная направленность связи и *валентные углы*. Пространственная конфигурация молекул определяется валентными углами.

Атомы в молекулах находятся в постоянном колебательном движении относительно друг друга. Каждой паре связанных атомов в молекуле может быть приписана своя *частота химической связи*. Каждое молекулярное вещество обладает своим индивидуальным характеристическим спектром, анализ которого применяется для идентификации компонентов смеси веществ, в том числе при мониторинге окружающей среды.

3.2 Ионная связь

Первоначально Коссель (1916 г.) считал, что при химическом взаимодействии разнообразные атомы стремятся приобрести конфигурацию внешней электронной оболочки инертных газов (*правило октета*). Это достигается отдачей и присоединением электронов нейтральными атомами химических элементов. Под *ионной связью* понимают химическую связь, возникающую как результат взаимодействия противоположно заряженных ионов. Электронная структура атомов обуславливает способность атомов образовывать ионы, которая оценивается энергией ионизации и сродством к электрону. В ходе взаимодействия происходит перераспределение электронной плотности, в результате чего, на атомах формируются избыточные отрицательный ($-\delta e$) и положительный ($+\delta e$) заряды. Величина δ называется *степенью ионности* связи.

Графически это взаимодействие дает так называемую *потенциальную кривую* с минимумом, отвечающим длине и энергии ионной связи. Математически последняя описывается *уравнением М. Борна*. В молекулах с ионной связью частицам присущ определенный ионный радиус. Ионная связь в отличие от ковалентной связи характеризуется следующими свойствами: ненаправленностью и ненасыщаемостью.

Ионная связь – предельный случай ковалентной связи и в большинстве случаев химическая связь в молекулах имеет промежуточный характер между чисто ковалентной или чисто ионной связью.

3.3 Электрические свойства молекул

Молекула, обладающая *собственным дипольным моментом*, называется полярной. Собственный дипольный момент молекулы $\mu_c = \delta \cdot e \cdot l$ может быть определен по измерениям *молярной поляризации* вещества либо при различных температурах, либо при различных частотах.

Дипольный момент – величина векторная, поэтому результирующий дипольный момент молекулы есть векторная сумма дипольных моментов связей в молекуле, что определяется ее строением.

В статическом электрическом поле в молекуле наводится *индуцированный дипольный момент*, который зависит от напряженности электромагнитного поля. Коэффициент пропорциональности в этой зависимости получил название

коэффициента поляризуемости. Общий дипольный момент молекулы складывается из собственного и *индуцированного моментов*. Соответственно, поляризуемость полярной молекулы складывается из *ориентационной поляризуемости* и *деформационной поляризуемости* в поле низкой частоты.

Коэффициент пропорциональности $\alpha_{\text{деф}}$ в выражении для индуцированного дипольного момента $\mu_{\text{инд}} = \alpha_{\text{деф}} \cdot E_{\text{лок}}$ получил название *деформационной поляризуемости*. При помещении молекулы во внешнее электромагнитное поле, то под действием поля произойдет: деформация ядерного остова молекулы, называемая *атомной поляризуемостью* ($\alpha_{\text{ат}}$) – некоторое изменение взаимного расположения ядер атомов: изменение длины связей и углов между ними; деформация электронной оболочки молекулы, называемая *электронной поляризуемостью* ($\alpha_{\text{эл}}$). Деформационная поляризуемость рассчитывается по следующей формуле: $\alpha_{\text{деф}} = \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{эл}}$. Поляризуемость имеет размерность объема и соответственно, численная величина близкая к собственному объему молекулы.

Поляризуемость характеризует поведение изолированной молекулы в электрическом поле. Если каждая молекула в электрическом поле поляризуется, то и вся среда в целом подвергается поляризации, в результате чего и в среде образуется объемный электрический дипольный момент, определяющий поляризацию вещества. *Молярная поляризация* описывает поведение одного моля частиц во внешнем электрическом поле посредством *уравнений Клаузиуса-Моссотти* и *П. Дебая*. В высокочастотном поле реакция на него вещества описывается *уравнением Лоренца-Лорентца*.

3.4 Ковалентная связь, метод валентных связей

Ковалентная связь – химическая связь между атомами, осуществляемая обобществленными электронами, поскольку при химическом взаимодействии атомы стремятся приобрести конфигурацию внешней электронной оболочки последующего благородного газа. Существуют два подхода для описания ковалентной связи: *метод валентных связей* (ВС) и *метод молекулярных орбиталей* (МО). Первый подход базируется на нескольких основных положениях метода ВС.

Ковалентная связь σ -типа образуется в результате перекрывания орбиталей атомов по оси, соединяющей центры атомов.

Ковалентная связь π -типа образуется в результате перекрывания орбиталей атомов вне оси, соединяющей центры атомов.

Два механизма образования общих электронных пар ковалентной связи: обобществление неспаренных электронов двух атомов (*обменный механизм*) и обобществление неподеленной пары одного из атомов (*донорно-акцепторный механизм*).

Валентные возможности атомов определяются количеством неспаренных электронов на их атомных орбиталях (АО) и образование химической связи осуществляется по обменному механизму. *Кратные связи* обеспечиваются

перекрыванием атомных орбиталей по σ - типу и по π - типу. Если ковалентная связь образуется между атомами с различной *электроотрицательностью*, то говорят о некотором вкладе ионности в связь, или о *степени ионности связи*. Для объяснения дополнительных валентных возможностей атомов и ионов, в частности, в комплексных соединениях, привлекаются представления о донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи.

Ковалентная связь является универсальным типом химической связи и обладает следующими свойствами: направленностью, поляризуемостью и насыщенностью. Направленность ковалентных связей обуславливает геометрическую форму молекул. Насыщенность ковалентной связи обуславливает определенный состав молекул.

3.5 Пространственное строение молекул

В методе МВС геометрия молекул, т.е. направленность ковалентной связи, связана с понятием *гибридизации* АО центрального атома. Концепция гибридизации была разработана в 20-е годы прошлого века Л. Полингом и Д. Слетером.

Согласно этой концепции, гибридные орбитали атома располагаются в пространстве таким образом, чтобы обеспечить между ними минимальное отталкивание. Образование химической связи осуществляется за счет изменения исходных неравноценных атомных орбиталей центрального атома в результате «смещения» и образования энергетически равноценных гибридных атомных орбиталей. В результате гибридизации электронное облако вытягивается по направлению к взаимодействующему атому, в результате чего выделяется дополнительная энергия, что приводит к образованию более прочной химической связи.

Замена исходных АО на гибридные подчиняется следующим основным правилам:

1. Атомные орбитали, участвующие в гибридизации, должны иметь близкие значения энергии.
2. Число гибридных орбиталей равняется числу исходных атомных орбиталей.
3. Гибридные атомные орбитали представляют собой линейные комбинации исходных атомных орбиталей.
4. Гибридизация орбиталей обязательно приводит к понижению полной энергии молекулы.
5. Тип гибридизации центрального атома определяется только числом σ -связей, поскольку π -связи не влияют на геометрическую форму молекулы.

В ряде случаев реальная структура молекул может быть описана и как результат наложения, или резонанса, альтернативных валентных схем.

В некоторых соединениях углерод выступает как асимметрический атом. Вещества, содержащие *асимметрический атом углерода*, обладают оптической активностью.

3.6 Ковалентная связь, метод молекулярных орбиталей

В основе *метода молекулярных орбиталей* (ММО) лежит представление о молекуле как единой системе ядер и электронов, в которой каждый электрон испытывает притяжение со стороны всех ядер и отталкивание со стороны всех других электронов. Состояние каждого электрона в молекуле описывается одноэлектронной волновой функцией Ψ_n – молекулярной орбиталью (МО), которая является решением уравнения Шредингера для молекулы. ММО базируется на ряде основных положений метода, включая линейную комбинацию атомных орбиталей – ЛКАО (МО).

Каждой молекулярной орбитали соответствует определенная энергия. Молекулярные орбитали могут быть связывающими, разрыхляющими, несвязывающими. Совокупность МО, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию молекулы.

Молекулярные орбитали для молекул и молекулярных ионов характеризуются ЛКАО (МО). Электронное строение двухатомных молекул, образованных атомами элементов I, и II периодов ПС определяется последовательностью заполнения МО:

$$(\sigma_{1s})^2 < (\sigma_{1s}^*)^2 < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\sigma_{2pz})^2 < (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 < (\pi_{2px}^*)^2 = (\pi_{2py}^*)^2 < (\sigma_{2pz}^*)^2 < (\sigma_{3s})^2 < (\sigma_{3s}^*)^2 \dots$$

Прочность связи определяется *порядком связи*.

Магнитные свойства и потенциалы ионизации молекул могут быть объяснены с позиций метода молекулярных орбиталей. Молекулы могут быть *диамагнитными*, то есть не имеющими неспаренных электронов и постоянного дипольного момента, и *парамагнитными*, обладающими неспаренными электронами и постоянным дипольным моментом.

Из сравнения методов МВС и ММО, следует, что наиболее общим и последовательным методом описания строения молекул является ММО.

3.7 Межмолекулярные взаимодействия

Межмолекулярные взаимодействия проявляются в образовании связи между молекулами и атомами в конденсированном состоянии вещества. Между молекулами действуют, во-первых, силы притяжения, имеющие чисто электростатическую природу, при этом их электронная структура сохраняется. Существованием этих сил объясняется существование жидкого или твердого состояния, отклонение от идеальности реальных газов. Силы эти являются универсальными, дальнodelствующими и характеризуются небольшими энергиями, называются ван-дер-ваальсовыми силами.

В зависимости от особенностей молекул различают, *ориентационное, индукционное и дисперсионное их взаимодействие*. Энергия межмолекулярного взаимодействия складывается из этих трех составляющих:

$$E_{\text{прит.}} = E_{\text{инд.}} + E_{\text{ориент.}} + E_{\text{дисп.}}$$

Энергия межмолекулярного притяжения в общем виде описывается формулой: $E_{\text{прит}} = -A/r^6$, энергия отталкивания на малых расстояниях дается выражением: $E_{\text{отт}} = B/r^{12}$. Полная энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитывается по формуле *Леннарда-Джонса*:

$$E = E_{\text{прит}} + E_{\text{отт}} = -A/r^6 + B/r^{12}.$$

Межмолекулярная водородная связь превосходит по прочности энергию межмолекулярного взаимодействия и осуществляется между атомом водорода, принадлежащего одной молекуле, и сильноэлектроотрицательным атомом (F, Cl, S, N), принадлежащим другой молекуле. Существует и *внутримолекулярная водородная связь*.

Уравнение Я. Ван-дер-Ваальса – уравнение состояния реальных газов и в некоторой степени жидкостей, которое учитывает наличие межмолекулярного взаимодействия между частицами.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Энергией химической связи называют ту минимальную энергию, которая необходима для разрушения связи и удаления атомов на бесконечное расстояние друг от друга в расчете на 1 моль частиц и равна энергии диссоциации.

Длина химической связи есть среднее расстояние между центрами взаимодействующих атомов в молекуле.

Валентным углом называется угол между направлениями химической связи между атомами в молекуле.

Частота химической связи – характеристика взаимных колебаний связанных между собой атомов в молекуле:

$$\nu_{\text{св}} = (1/2\pi) \cdot (k / m^*)^{0,5},$$

где k – силовая константа химической связи, m^* – приведенная масса колеблющихся частиц.

Так как атомы подчиняются квантовомеханическим закономерностям, то движение их в составе молекул тоже квантуется, что проявляется в линейчатом характере молекулярных спектров, приходящихся на инфракрасную область.

Ионная связь – это химическая связь между атомами, обладающими различной электроотрицательностью.

Электроотрицательность – это количественная мера способности атома притягивать к себе электрон.

Степенью ионности химической связи (δ) называется доля электронного заряда, сохраняющаяся на атоме после смещения электронной плотности к более электроотрицательному атому.

Ионный радиус – это размер области пространства вокруг атома, где сосредоточен его положительный или отрицательный заряд. Ионный радиус сохраняет свою величину для данного атома независимо от того, в какое ионное соединение он входит.

Потенциальная кривая – зависимость энергии взаимодействия частиц, вступающих в химическую связь, от расстояния между ними.

Энергия ионной связи дается формулой Борна:

$$E_{\text{св}} = (-e^2 / r_{\text{AB}}) \cdot [1 - (1 / n)] ,$$

здесь r_{AB} представляет собой длину ионной химической связи, e – заряд электрона, n – константа сжимаемости электронных оболочек атомов.

Собственный дипольный момент – это постоянный дипольный момент молекулы, связанный с перераспределением зарядов внутри молекулы в результате различия электроотрицательностей атомов. Его величина:

$$\mu_{\text{с}} = \delta \cdot e \cdot l ,$$

где δ – эффективный заряд диполя, e – заряд электрона, l – длина диполя.

Индукированный дипольный момент – это дипольный момент, возникающий в молекуле при помещении ее в электрическое поле (локальное) напряженностью $E_{\text{лок}}$:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha_{\text{деф}} \cdot E_{\text{лок}} .$$

Поляризуемость см. атомная, деформационная, электронная, ориентационная, общая поляризуемость.

Атомная поляризуемость ($\alpha_{\text{ат}}$) – изменение взаимного расположения ядер атомов при помещении молекулы во внешнее электромагнитное поле.

Деформационная поляризуемость ($\alpha_{\text{деф}}$) – деформация молекулы из-за смещения электронных оболочек и ядер атомов в молекуле при помещении ее во внешнее электромагнитное поле: $\alpha_{\text{деф}} = \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{эл}}$.

Ориентационная поляризуемость ($\alpha_{\text{ор}}$) связана с тенденцией полярной молекулы ориентироваться по силовым линиям электрического поля:

$$\alpha_{\text{ор}} = \mu_{\text{с}}^2 / 3kT ,$$

где $\mu_{\text{с}}$ – собственный дипольный момент молекулы, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Электронная поляризуемость ($\alpha_{\text{эл}}$) – смещение электронных оболочек атомов в молекуле при помещении молекулы во внешнее электромагнитное поле.

Общая поляризуемость (α) – поворот и деформация молекулы из-за смещения электронных оболочек и ядер атомов в молекуле при помещении ее во внешнее электромагнитное поле: $\alpha_{\text{общ}} = \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ор}}$.

Суммарный дипольный момент 1 моля вещества, возникший под действием поля напряженностью $E = 1$ В/м, называется *молярной поляризацией* вещества P_M , причем, аналогично, $P_M = P_{ат} + P_{эл} + P_{ор}$.

Уравнение Дебая:

$$P_M = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot (\alpha_{деф} + \mu_c^2 / 3kT),$$

где P_M – молярная поляризация вещества, ε – диэлектрическая проницаемость, V_M – молярный объем, N_A – число Авогадро, $\alpha_{деф}$ – деформационная поляризуемость молекулы, μ_c – собственный дипольный момент молекулы, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Уравнение Клаузиуса-Моссотти:

$$P_M = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha,$$

где P_M – молярная поляризация вещества, ε – диэлектрическая проницаемость вещества, V_M – молярный объем, N_A – число Авогадро, α – общая поляризуемость молекулы.

Молярная рефракция – это электронная поляризация вещества.

Соотношение Максвелла: диэлектрическая проницаемость ε и показатель преломления n на световых частотах связаны следующим соотношением: $\varepsilon \approx n^2$.

Уравнение Лоренца-Лорентца характеризует поведение молекул в высокочастотном поле, приближающемся к частотам колебаний видимого света. В этих условиях говорят уже не о диэлектрической проницаемости вещества ε , а о его показателе преломления n :

$$P_{эл} = R_M = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha_{эл},$$

где $P_{эл}$ – электронная поляризация вещества, R_M – молярная рефракция, V_M – молярный объем, N_A – число Авогадро, $\alpha_{эл}$ – электронная поляризуемость молекулы.

Основные положения метода ВС:

1. Волновая функция электрона в молекуле не отличается от волновой функции электрона в изолированном атоме (А или В): Ψ_a или Ψ_b .

2. Пространственное распределение вероятности определяется так называемой линейной комбинацией атомных орбиталей – ЛКАО (ВС):

$$\Psi = c [\Psi_a(A) \cdot \Psi_b(B) + \Psi_b(A) \cdot \Psi_a(B)].$$

3. Единичная связь образуется парой электронов с противоположно направленными спинами. При образовании связи происходит повышение электронной плотности в пространстве между ядрами (~15–20%), что приводит к их стягиванию и уменьшению системы.

4. Связь образуется в направлении наибольшего перекрывания орбиталей. Чем больше перекрывание атомных орбиталей, тем прочнее связь.

Ковалентная связь σ – типа образуется в результате перекрывания орбиталей атомов по оси, соединяющей центры атомов.

Ковалентная связь π – типа образуется в результате перекрывания орбиталей атомов вне оси, соединяющей центры атомов.

Кратные связи образуются за счет перекрывания более чем одной пары электронов от каждого атома.

Линейная комбинация атомных орбиталей – ЛКАО (ВС). Для молекулы водорода (H_2) ЛКАО (ВС) записывается так:

$$\Psi = c [\Psi_a(A) \cdot \Psi_b(B) + \Psi_b(A) \cdot \Psi_a(B)] .$$

Обменный механизм образования ковалентной связи заключается в образовании общей электронной пары за счет двух неспаренных электронов взаимодействующих атомов.

Донорно-акцепторный механизм заключается в образовании общей электронной пары за счет неподеленной электронной пары (донора) одного атома и вакантной орбитали (акцептора) другого атома в молекуле. В частности, такая связь образуется в некоторых простых молекулах и молекулярных ионах (CO , NH_4^+ и др.), а также в комплексных соединениях.

Под *гибридизацией атомных орбиталей* понимается “смешение” исходных атомных орбиталей, то есть усреднение их как по энергии, так и по пространственной конфигурации с образованием гибридных атомных орбиталей. Различают гибридизацию sp -, sp^2 - и sp^3 - типов и т.д.

Атом углерода в молекуле является *асимметрическим атомом* в случае, если четыре его sp^3 - гибридные орбитали (направленные к вершинам тетраэдра) взаимодействуют со структурно различными молекулярными группами.

Явление *оптической активности* возникает у веществ, содержащих асимметрический атом углерода, оно состоит в том, что поток поляризованного света, проходя через такое вещество, поворачивает свою плоскость поляризации на определенный угол.

Закон Ж. Био: Угол вращения плоскости поляризации света (α) по прохождении им слоя оптически активного вещества подчиняется соотношению:

$$\alpha = [\alpha] \cdot C \cdot l,$$

где $[\alpha]$ – удельное вращение (константа для данного вещества), C – концентрация оптически активного вещества, l – толщина слоя вещества.

Основные положения метода МО:

1. Каждый электрон в молекуле принадлежит не одному из атомов, а молекуле в целом, занимая определенную *молекулярную орбиталь*.

2. Каждая молекулярная орбиталь характеризуется своим набором квантовых чисел подобно атомным орбиталям, обозначаются они, однако, прописными буквами: N, L, M и S.

3. При заполнении электронами молекулярных орбиталей действуют правила и принципы, выработанные для атомных орбиталей (принцип Паули, правило Хунда и т.д.).

4. Волновая функция всех электронов данной орбитали есть произведение волновых функций электронов на молекулярной орбитали:

$$\Psi_{\text{МО}} = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot \Psi_3 \cdot \dots$$

5. Волновая функция электрона на молекулярной орбитали определяется линейной комбинацией атомных орбиталей – ЛКАО (МО). Для молекулы водорода (H_2) ЛКАО (МО) записывается так:

$$\Psi = c \cdot [\Psi_a(\text{A}) + \Psi_a(\text{B})] \cdot [\Psi_b(\text{A}) + \Psi_b(\text{B})].$$

Последовательность заполнения МО для гомоатомных молекул, образованных атомами элементов VI и VII группы (например, O_2 , F_2): $(\sigma_{1s})^2 < (\sigma_{1s}^*)^2 < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\sigma_{2pz})^2 < (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 < (\pi_{2px}^*)^2 = (\pi_{2py}^*)^2 < (\sigma_{2pz}^*)^2 < (\sigma_{3s})^2 < (\sigma_{3s}^*)^2 \dots$

Для молекул, образованных атомами элементов I – V групп (Li_2 – N_2) порядок возрастания энергии молекулярных орбиталей следующий: $(\sigma_{1s})^2 < (\sigma_{1s}^*)^2 < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 < (\sigma_{2pz})^2 < (\pi_{2px}^*)^2 = (\pi_{2py}^*)^2 < (\sigma_{2pz}^*)^2 \dots$

Связывающие МО – это орбитали в молекуле (σ - и π -типов), обладающие более низкой энергией, чем изолированные атомы, и способствующие связыванию атомов в молекулу. Удаление электронов со связывающей МО приводит к уменьшению энергии связи, а добавление – к увеличению энергии связи.

Разрыхляющие МО – это орбитали в молекуле (σ^* - и π^* - типов), обладающие более высокой энергией, чем изолированные атомы, и способствующие разрушению связи. Удаление электронов с разрыхляющей молекулярной орбитали приводит к увеличению энергии связи, а добавление – к уменьшению энергии связи.

Порядком связи называется разность между количеством электронов на связывающих и на разрыхляющих орбиталях, поделенная на количество взаимодействующих атомов.

Под *окислительным числом* понимается в рамках метода МО относительный заряд, сохраняющийся у атома после смещения его электронной плотности к более электроотрицательному атому.

Межмолекулярные взаимодействия характеризуются *уравнением Ван-дер-Ваальса*:

$$[P + a \cdot (v/V)^2] \cdot (V - b \cdot v) = v R T.$$

Здесь (в дополнение к уравнению Менделеева-Клапейрона) a и b – некоторые эмпирические константы, а V – количество молей вещества. Поправки к объему и к давлению, введенные в уравнение состояния идеальных газов, учитывают то, что объем молекул не является пренебрежимо малой величиной по сравнению с расстоянием между ними, а главное, что имеется взаимодействие между молекулами.

Полная энергия межмолекулярного взаимодействия описывается следующим уравнением:

$$E = E_{\text{прит}} + E_{\text{отталк}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}.$$

Ориентационное (диполь – дипольное) *взаимодействие*, характерное для полярных молекул, осуществляется в результате ориентации диполей относительно друг друга. Чем выше полярность молекул, тем сильнее они притягиваются и тем больше энергия ориентационного взаимодействия:

$$E = -\frac{2\mu_c^4 N_A}{3RT r^6},$$

где μ_c – дипольный момент молекулы, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, N_A – число Авогадро, r – расстояние между взаимодействующими частицами.

Индукционное (диполь – индуцированный диполь) *взаимодействие* осуществляется между полярной и неполярной молекулами, в результате возникновения наведенного (индуцированного) диполя в неполярной молекуле за счет постоянного дипольного момента соседней молекулы. В свою очередь, индуцированный диполь усиливает дипольный момент полярной молекулы.

$$E = -\frac{2\alpha\mu_c^2}{r^6}.$$

Дисперсионные силы взаимодействия (лондоновские взаимодействия) универсальны, проявляются для любых частиц и имеют квантовомеханическую природу. Моделью дисперсионного взаимодействия могут служить два атома благородного газа, в которых электроны движутся «в такт», что приводит к кратковременному притяжению ядер возникновению мгновенного диполя. Если синхронность движения электронов нарушается, диполи разрушаются и

атомы отталкиваются. Для неполярных молекул они определяют основной вклад в ван-дер-ваальсово взаимодействие.

Энергия дисперсионного взаимодействия рассчитывается по формуле Леннарда-Джонса:

$$E = - \frac{3 h \nu_0 \alpha^2}{4 r^6}, \quad \text{где } h\nu_0 \approx E_{\text{и}}.$$

Водородная связь – это межмолекулярное взаимодействие, осуществляемое благодаря атому водорода одной молекулы, сильно поляризованному за счет внутримолекулярной связи с электроотрицательным атомом (F, Cl, N, S) и вследствие этого притягивающему к себе электроотрицательную группу другой молекулы. Энергия водородной связи ниже, чем ковалентной, но выше, чем у прочих типов межмолекулярных взаимодействий.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.

Как объяснить в рамках метода МО невозможность образования молекулы He_2 и существование устойчивого молекулярного иона He_2^+ ?

Решение:

Построим энергетическую диаграмму для этих частиц по методу МО (см. рис.1) и определим порядок связи (ПС). Из рис.1 видно, что в гипотетической молекуле He_2 число электронов, находящихся на связывающих орбиталях σ_{1s} , равно числу электронов на разрыхляющих σ_{1s}^* и $\text{ПС} = (2 - 2) / 2 = 0$. Такая молекула существовать в устойчивом состоянии не может.

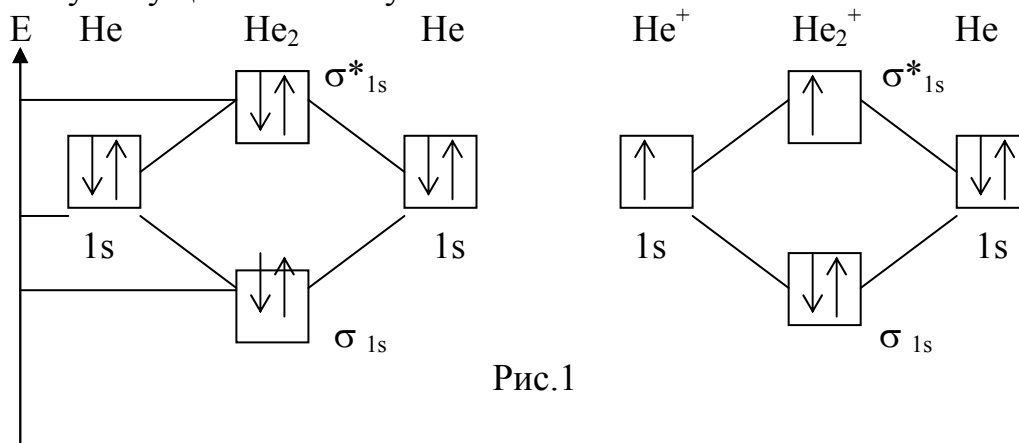


Рис.1

В молекулярном же ионе He_2^+ $\text{ПС} = (2 - 1) / 2 = 0,5$. Существование такого иона возможно, так как число электронов на связывающих орбиталях больше числа электронов на разрыхляющих.

Пример 2.

Вычислить эффективные заряды водорода и брома в молекуле бромида водорода HBr , если длина связи (межъядерное расстояние) в молекуле равна 0,14 нм, а дипольный момент ее равен 0,79 Д.

Решение:

Если бы в молекуле HBr эффективные заряды атомов были равны единице, то теоретически ее дипольный момент составил бы:

$$\mu_{\text{теор}} = e \cdot l,$$

где e – заряд электрона $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл, а l – длина связи (м). Численно, это дает:

$$\mu_{\text{теор}} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 0,14 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,24 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

В действительности же, эффективные заряды атомов (δ) ни в одной из молекул не равны единице, и собственный дипольный момент определяется по такой формуле: $\mu_c = \delta \cdot e \cdot l$, отсюда $\delta = \mu_c / e \cdot l$.

Экспериментально найденное значение дипольного момента равно $\mu_c = 0,79$ Д. Для того чтобы перевести это значение в систему СИ (Кл·м), необходимо помножить его на коэффициент перевода: $1 \text{ Д} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

$$\mu_c = 0,79 \cdot 3,34 \cdot 10^{-30} = 2,64 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Степень ионности молекулы HBr равна таким образом:

$$\delta = 2,64 \cdot 10^{-30} / 2,24 \cdot 10^{-29} = 0,12.$$

Относительная электроотрицательность атома брома ($\text{ЭО} = 3,0$) выше, чем водорода ($\text{ЭО} = 2,1$). Следовательно, электронная плотность в молекуле HBr смещена к атому Br , в этом случае эффективный заряд его принимает отрицательное значение $\delta = -0,12$, а водорода – положительное: $\delta = +0,12$.

Пример 3.

Какова электронная конфигурация молекулярного иона водорода H_2^- ? Сколько в нем электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Каков порядок связи? Больше или меньше длина связи в H_2^- по сравнению с длиной связи в нейтральной молекуле H_2 ?

Решение:

Молекулярный ион H_2^- содержит три электрона. Поэтому в основном состоянии он имеет электронную конфигурацию $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$. Два электрона в нем располагаются на связывающей орбитали σ_{1s} , а один – на разрыхляющей σ_{1s}^* , что соответствует порядку связи:

$$\text{ПС} = (2 - 1) / 2 = 0,5.$$

Таким образом, длина связи в H_2^- должна быть больше, чем в молекуле H_2 $(\sigma_{1s})^2$, где порядок связи равен:

$$\text{ПС} = (2 - 0) / 2 = 1.$$

Пример 4.

Какая молекула, CHBr_3 или CBr_4 , имеет более высокое значение дипольного момента?

Решение:

Вследствие тетраэдрического (симметричного) расположения атомов брома вокруг атома углерода в молекуле CBr_4 векторная сумма четырех дипольных моментов связей $\text{C}^{\delta+} - \text{Br}^{\delta-}$ ($\mu_{\text{св}} = 2,0$ Д) равна нулю. В отличие от этого, наличие одной связи $\text{C}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ в молекуле CHBr_3 дает нескомпенсированный дипольный момент. Таким образом, молекула CHBr_3 полярна, а CBr_4 – нет, поэтому CHBr_3 имеет большее значение дипольного момента, чем нулевое значение для молекулы CBr_4 .

Пример 5.

Какова электронная конфигурация иона CN^- ? Каков порядок связи в этом ионе? Отличается ли эта связь прочностью?

Решение:

Атом углерода ^6C содержит шесть электронов, атом азота ^7N – семь электронов, отрицательный ион содержит еще один избыточный электрон. Таким образом, ион CN^- содержит в общей сложности $6 + 7 + 1 = 14$ электронов.

В соответствии с установленной последовательностью заполнения электронами молекулярных орбиталей электронная конфигурация данного иона запишется как: $(\sigma_{1s})^2 < (\sigma_{1s}^*)^2 < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\sigma_{2pz})^2 < (\pi_x)^2 = (\pi_y)^2$. Итак, в этом ионе на связывающих орбиталях $(\sigma_{2pz})^2$, $(\pi_x)^2$, $(\pi_y)^2$ находятся шесть электронов, на разрыхляющих – 0.

Порядок связи, следовательно, равен: $\text{ПС} = (6 - 0)/2 = 3$. Порядок связи, равный трем, свидетельствует об образовании весьма прочной связи между атомами.

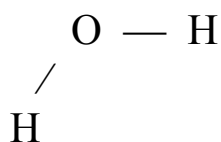
Пример 6.

У какой из перечисленных молекул отсутствует собственный дипольный момент: CO_2 , H_2O , NH_3 ?

Решение:

Необходимо прежде всего установить пространственную структуру каждой из молекул.

Атом кислорода в молекуле H_2O имеет два неспаренных (валентных) электрона на 2р - орбитали, и две неподеленные электронные пары на 2s- и 2р-орбиталях. Поскольку, общие электронные пары, образующиеся по обменному механизму, между валентными электронами атома кислорода и электронами двух атомов водорода, образуют σ -связь, то тип гибридизации атомных орбиталей атома кислорода (с учетом неподеленных электронных пар) sp^3 . Таким образом, молекула воды имеет форму тетраэдра, в результате чего валентный угол близок к $104,5^\circ$:



Вектора дипольных моментов связей $\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ ($\mu_{\text{св}} = 1,58$ Д) векторно складываются и 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 NH_3 имеет одну неподеленную электронную пару на $2s$ -орбитали и три неспаренных электрона на $2p$ -орбитали, которые располагаются в пространстве под углом друг к другу ($107,3^\circ$) в результате sp^3 -гибридизации атомных орбиталей атома азота. Молекула аммиака имеет тетраэдрическое строение с атомом азота в вершине тетраэдра.

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).

В атоме углерода в молекуле углекислого газа в возбужденном состоянии имеется четыре неспаренных электрона на $2s$ - и $2p$ - атомных орбиталях. Образование химической связи с двумя атомами кислорода осуществляется двумя σ - и двумя π -связями, что приводит к гибридизации sp - типа атомных орбиталей атома углерода в молекуле CO_2 , которые располагаются в пространстве под углом 180° . 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 CO_2 .

Пример 7.

Какой тип гибридизации атомных орбиталей бериллия (Be) осуществляется в молекуле фторида бериллия (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 (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 BeF_2 (валентный угол 180°).

Пример 8.

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 видимого диапазона электромагнитных колебаний, сохраняется только электронная поляризуемость $\alpha_{\text{эл}}$.

Пример 9.

Известно, что показатель преломления неполярного вещества для желтой D-линии натрия равен 1,33. Какова диэлектрическая проницаемость этого вещества?

Решение:

Согласно соотношению Максвелла, диэлектрическая проницаемость ϵ и показатель преломления n на световых частотах связаны следующим соотношением: $\epsilon \approx n^2$. Таким образом, диэлектрическая проницаемость данного вещества равна $\epsilon = 1,33^2 = 1,77$.

Пример 10.

Как изменится по сравнению с исходным угол вращения плоскости поляризации света после прохождения раствора оптически активного вещества, разбавленного в три раза?

Решение:

Согласно экспериментально установленному закону Ж. Био, угол вращения плоскости поляризации света (α) по прохождении им слоя оптически активного вещества подчиняется соотношению:

$$\alpha = [\alpha] \cdot C \cdot l ,$$

где $[\alpha]$ – удельное вращение (константа для данного вещества), C – концентрация оптически активного вещества, l – толщина слоя вещества.

Разбавление раствора означает уменьшение его концентрации, так что разбавление раствора в три раза приводит к уменьшению угла вращения плоскости поляризации света, проходящего через этот раствор, тоже в три раза.

Пример 11.

Какой тип химического взаимодействия осуществляется между молекулами воды в твердом состоянии (лёд)?

Решение:

Если для этого созданы соответствующие условия, между сформировавшимися молекулами могут возникать межмолекулярные (Ван-дер-Ваальсовские) взаимодействия различного типа: диполь-диполь, диполь-индуцированный диполь, дисперсионное, водородная связь. В случае воды преобладающим типом межмолекулярного взаимодействия при достаточно низких (ниже 0 °С) температурах является водородная связь, она обусловлена поляризующим действием на соседние молекулы практически не экранированного электронным зарядом положительного ядра атома водорода.

Это явление связано со значительным различием электроотрицательностей атомов водорода и кислорода (2,1 и 3,5, соответственно), в результате чего электронная плотность оказывается сильно смещенной к атому кислорода, оставляя на атоме водорода только весьма малый эффективный заряд.

4. Энергетика химических процессов. Элементы химической термодинамики

4.1. 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.

4.2. 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.

4.3. Химическое и фазовое равновесие. Влияние изменения окружающих условий на химическое равновесие, принцип А. Ле Шателье. Фазовые переходы.

КОНСПЕКТ

4.1 Энергетика химических процессов

Предметом термодинамики химических процессов, или термохимии, является экспериментальное измерение или теоретический расчет изменений энергетического состояния термодинамических систем в ходе химических реакций или физико-химических процессов, протекающих в системе.

Любая термодинамическая система может быть охарактеризована *термодинамическими параметрами* (P , V , T , v , или $C_{\text{конц}}$) и *термодинамическими функциями состояния* (U , H , c_p , c_v , S , G). Термодинамические параметры и функции связаны между собой

определенными соотношениями. Законы термохимии покоятся на законах физической термодинамики, в частности, на *первом законе термодинамики*. Этим законом дается связь энтальпии системы и внутренней энергии.

В результате протекания химических реакций эти термодинамические функции претерпевают изменения. Изменение энтальпии ΔH в ходе реакции называется *тепловым эффектом химической реакции*. Положительное значение теплового эффекта соответствует *эндотермической реакции* $\Delta H > 0$, а отрицательное – *экзотермической реакции* $\Delta H < 0$. Поскольку термодинамические функции, в частности, энтальпия, зависят от термодинамических параметров системы, значения энтальпии реакции и других термодинамических функций приводят к стандартным условиям: ΔH°_{298} , ΔU° , ΔS° , ΔG° .

Одно из важнейших понятий термохимии – это стандартная энтальпия образования сложного вещества из простых. Это понятие входит в формулировку *первого закона термохимии* Лавуазье-Лапласа.

4.2 Нахождение значений энтальпии химической реакции

Для планирования и прогнозирования химических процессов необходимо определять значения их тепловых эффектов. Нахождение тепловых эффектов реакций базируется на *втором законе термохимии* Г.И. Гесса и следствиях из него. Первое следствие устанавливает правило нахождения изменения энтальпии реакции по значениям стандартных энтальпий образования веществ-участников реакции. Второе следствие позволяет находить энтальпию реакции по стандартным *энтальпиям сгорания* веществ.

Поскольку энтальпия включает в себя внутреннюю энергию системы, она зависит от температуры, при которой протекает реакция. Температурно-зависимой является и энтальпия реакции. Энтальпии реакции при различных температурах связаны между собой через разности теплоемкостей реагентов и продуктов реакции в аналитическом выражении *закона Кирхгофа*.

Если в системе в ходе химической реакции происходит изменение агрегатного состояния участников реакции, то в общий тепловой эффект реакции входит и изменение энтальпии при фазовых переходах $\Delta H_{ф.п.}$.

4.3 Направление протекания химической реакции

Изменения энтальпии в ходе химической реакции не может быть критерием возможности или невозможности осуществления данной реакции, ибо реакции могут самопроизвольно протекать не только при выделении, но и при поглощении тепла в ходе химической реакции. Уменьшение значения энтальпии в ходе процесса благоприятствует протеканию этого процесса. Рассмотрение этого вопроса в термохимии основывается на втором законе термодинамики, при этом используются понятия энтропии вещества S , участвующих в реакции, и энтропии химической реакции ΔS . Понятие энтропии может быть трактовано как в терминах степени упорядоченности

системы, так и в терминах статистической термодинамики (уравнение Больцмана). Увеличение энтропии в ходе процесса является благоприятным фактором для протекания химической реакции в заданном направлении.

Универсальным критерием возможности самопроизвольного протекания реакции является такая функция состояния системы, как свободная энергия Гиббса ΔG . Если для некоторой реакции $\Delta G < 0$, то такая реакция может протекать самопроизвольно, если же $\Delta G > 0$, то – нет. Данное утверждение представляет собой термодинамическое условие самопроизвольного протекания химической реакции. Если для некоторого химического процесса $\Delta G = 0$, то состояние системы называется равновесным, оно характеризуется константой равновесия $K_{\text{равн}} = 1$.

На термодинамическую систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывает влияние изменение термодинамических параметров: температуры, давления, количества вещества. Система при этом соответственным образом реагирует, что может быть описано принципом Ле-Шателье.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термодинамической системой называется такая совокупность тел, в которой возможен тепло- и массообмен между ними. Частным случаем термодинамической системы является химическая система, в которой протекают химические процессы.

К *термодинамическим параметрам* (или переменным) системы относятся: давление P , объем V , температура T , количество молей вещества ν . Иногда к ним относят и количество теплоты Q , подводимое к системе или отводимое от нее извне. Основные термодинамические параметры связаны между собой известным уравнением Менделеева-Клапейрона: $PV = \nu RT$.

К *термодинамическим функциям* состояния системы относятся: внутренняя энергия U , энтальпия H , теплоемкость при постоянном давлении C_p , теплоемкость при постоянном объеме C_v , энтропия S , свободная энергия Гиббса G и др.

Первый закон термодинамики утверждает, что сообщенная системе теплота расходуется на приращение внутренней энергии системы и на совершение работы против внешних сил, в частности на расширение системы:

$$Q = \Delta U + P\Delta V.$$

Внутренняя энергия U – общий запас энергии в системе, за исключением потенциальной и кинетической энергии системы как целого. Внутренняя энергия системы определяется энергией движения молекул, энергией движущихся электронов в атомах, энергией внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, электрическими взаимодействиями, внутриядерной

энергией и т.д. Поэтому определить абсолютное значение внутренней энергии не представляется возможным.

Теплота Q , подведенная извне или отведенная от системы при постоянном давлении, представляет собой термодинамическую переменную. Вызванное этим изменение состояния системы характеризуется изменением соответствующей функции состояния, называемой *энтальпией системы* H : $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$. Как и в случае внутренней энергии, определить абсолютное значение энтальпии не представляется возможным.

Под *теплоемкостью* понимают количество теплоты, которое необходимо сообщить системе, чтобы повысить ее температуру на 1 К. Различают теплоемкость при постоянном давлении: $c_p = \Delta H/\Delta T$, теплоемкость при постоянном объеме $c_v = \Delta U/\Delta T$. Они связаны между собою таким образом:

$$c_p = c_v + R.$$

Тепловым эффектом химической реакции называется изменение энтальпии химической системы ΔH в результате прохождения реакции при постоянном давлении.

Экзотермической реакцией называется реакция, сопровождаемая выделением энергии, для нее характерно отрицательное значение теплового эффекта при данной температуре $\Delta H < 0$.

Эндотермической реакцией называется реакция, сопровождаемая поглощением энергии, для нее характерно положительное значение теплового эффекта при данной температуре $\Delta H > 0$.

Стандартная энтальпия образования $\Delta H^\circ_{\text{обр.298}}$, или $\Delta H^\circ_{\text{f.298}}$, есть тепловой эффект реакции образования сложного вещества из простых, приведенный к стандартным условиям. Энтальпии образования простых веществ принимаются равными нулю.

Первый закон термохимии (Лавуазье-Лапласа): 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: $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -\Delta H^\circ_{\text{разл}}$.

Второй закон термохимии (Гесса): 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.

Первое следствие из второго закона термохимии: Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов при данной температуре:

$$\Delta H_{x.p} = \sum \Delta H_{обр.}^{prod} - \sum \Delta H_{обр.}^{reag}.$$

Второе следствие из второго закона термохимии: Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий сгорания реагентов реакции за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов при данной температуре:

$$\Delta H_{x.p} = \sum \Delta H_{сгор}^{reag} - \sum \Delta H_{сгор}^{prod}.$$

Энтальпии сгорания негорючих веществ принимаются равными нулю.

Термохимический закон *Кирхгофа*: Тепловой эффект химической реакции при некоторой температуре ΔH_{T1} связан с тепловым эффектом той же реакции при иной температуре ΔH_{T2} через изменения теплоемкостей продуктов и реагентов реакции Δc_p следующим образом:

$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \sum \Delta c_p \cdot \Delta T,$$

где

$$\sum \Delta c_p = \sum \Delta c_p^{prod} - \sum \Delta c_p^{reag}.$$

Суммарный, или *общий тепловой эффект реакции*, включает в себя вклад собственно энтальпии химической реакции $\Delta H_{x.p.}$, изменения энтальпии в результате изменения температуры ΔH_T и изменения энтальпии в результате фазовых переходов в системе $\Delta H_{ф.п.}$, если они имеют место:

$$\Delta H = \Delta H_{x.p.} + \Delta H_T + \Delta H_{ф.п.}$$

Наиболее существенное значение для термохимии имеет следующая формулировка *второго закона термодинамики*: Изменение *энтропии* при любом изменении системы равно отношению притока тепла в систему Q при постоянном давлении (т.е. ΔH) к абсолютной температуре T : $\Delta S = \Delta H/T$.

Энтропия S есть количественная мера степени неупорядоченности системы. Согласно второму закону термодинамики, энтропия определяется через ее изменение при изменении энтальпии системы $\Delta S = \Delta H/T$.

Уравнением Больцмана дается *статистическое представление энтропии*:

$$S = R \ln W,$$

где R – универсальная газовая постоянная, а W – термодинамическая вероятность осуществления данного состояния системы (количество микросостояний, которыми может осуществиться данная система).

Различают энтропию конкретного вещества в определенных условиях, например, в стандартных S° , и *изменение энтропии* $\Delta S^\circ_{x.p.}$ в результате некоторого процесса, в частности, химической реакции в стандартных условиях. $\Delta S^\circ_{x.p.}$ может быть найдено из выражения, аналогичного первому следствию из второго закона термохимии:

$$\Delta S_{\text{х.р}} = \Sigma S^{\circ}_{\text{прод}} - \Sigma S^{\circ}_{\text{реаг}}.$$

Энергия Гиббса G – функция состояния системы, включающая в себя энтальпию и энтропию, ее изменение в ходе химического процесса дается выражением:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}.$$

Состояние химического равновесия характеризуется константой равновесия химической реакции K_p , которая связана с энергией Гиббса:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p.$$

Если $K_p = 1$, то $\Delta G = 0$, и протекание реакции равновероятно в обе стороны. Если $K_p > 1$, то $\Delta G < 0$, и реакция смещена в сторону образования продуктов. Если $K_p < 1$, то $\Delta G > 0$, реакция протекает преимущественно в сторону образования реагентов, то есть преобладает обратная реакция.

Термодинамическое условие самопроизвольного протекания химической реакции состоит в требовании уменьшения энергии Гиббса: Если для некоторой реакции $\Delta G < 0$, то такая реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении, если же $\Delta G > 0$, то – нет.

Принцип Ле-Шателье состоит в следующем: Если на термодинамическую систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее воздействие, то система перестраивается таким образом, чтобы эффект внешнего воздействия был уменьшен.

Под *стандартными условиями* протекания химической реакции понимают следующие: $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 298$ К, $\nu = 1$ моль. Стандартные функции состояния системы ΔH°_{298} , ΔU°_{298} , ΔG°_{298} выражаются в системе СИ в кДж/моль.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.

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 термохимии, 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. Следовательно, энтальпия реакции разложения молекулы хлористого водорода HCl на атомы и есть энергия связи в этой молекуле $E_{\text{св}} = \Delta H_{\text{разл}} = +92,3 \text{ кДж/моль}$.

Пример 2.

Стандартные энтальпии образования оксидов азота равны: $+90,4 \text{ кДж/моль}$ (для NO) и $+33,9 \text{ кДж/моль}$ (для NO_2). Чему равен тепловой эффект реакции окисления NO до NO_2 ?

Решение:

Реакция окисления монооксида азота NO до диоксида NO_2 записывается таким образом: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Согласно первому следствию из второго закона термохимии, тепловой эффект, или энтальпия, химической реакции, приведенная к стандартным условиям, может быть найдена по энтальпиям образования продуктов и реагентов с использованием следующей формулы:

$$\Delta H_{\text{х.р}} = \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\text{реаг}}.$$

В нашем случае продуктом реакции является диоксид азота NO_2 , а реагентами – монооксид азота NO и кислород O_2 . По определению, энтальпии образования простых веществ, к которым здесь относится кислород, равны нулю.

Таким образом, энтальпия данной реакции будет равна:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = 2 \cdot \Delta H_{\text{обр}}(\text{NO}_2) - [2 \cdot \Delta H_{\text{обр}}(\text{NO}) + \Delta H_{\text{обр}}(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = +2 \cdot 33,9 - (+2 \cdot 90,4 + 0) = -113 \text{ кДж/моль}.$$

Отрицательное значение энтальпии свидетельствует о том, что данная реакция окисления является экзотермической.

Пример 3.

Найти тепловой эффект (кДж/моль) реакции $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$, имея в виду, что стандартная энтальпия сгорания этилена (C_2H_4) составляет -1408 кДж/моль , ацетилен (C_2H_2) -1301 кДж/моль , а водорода (H_2) -242 кДж/моль , соответственно.

Решение:

Согласно второму следствию из второго закона термохимии, тепловой эффект, или энтальпия, химической реакции, приведенная к стандартным условиям, может быть найдена по энтальпиям сгорания продуктов и реагентов с использованием следующей формулы:

$$\Delta H_{\text{х.р}} = \sum \Delta H_{\text{сгор.}}^{\text{реаг}} - \sum \Delta H_{\text{сгор.}}^{\text{прод}}.$$

В нашем случае продуктом реакции является этилен (C_2H_4), а реагентами – ацетилен (C_2H_2) и водород (H_2).

Таким образом, энтальпия данной реакции будет равна:

$$\begin{aligned}\Delta H_{x.p} &= [\Delta H_{\text{сгор}}(C_2H_2) + \Delta H_{\text{сгор}}(H_2)] - \Delta H_{\text{сгор}}(C_2H_4) = \\ &= (-1301 - 242) - (-1408) = -135 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

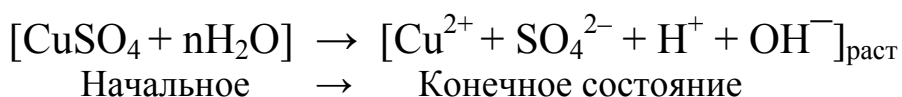
Отрицательное значение полученной энтальпии свидетельствует о том, что данная реакция является экзотермической. Если среди участников реакции имеются негорючие вещества, например, вода, то энтальпии их сгорания принимаются равными нулю.

Пример 4.

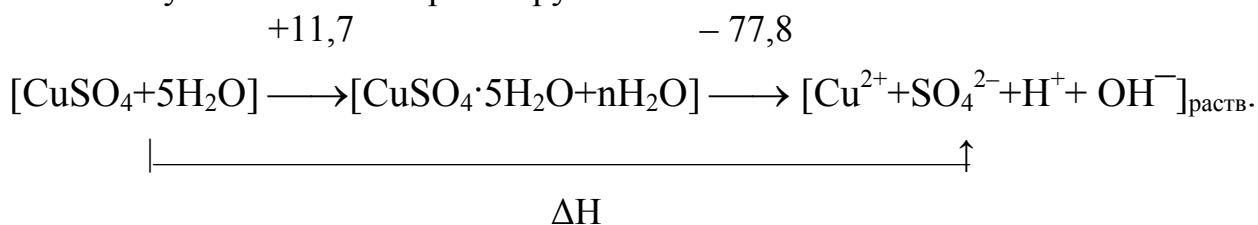
Энтальпия растворения медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равна $-77,8$ кДж/моль, а энтальпия реакции гидратации сульфата меди $CuSO_4$ (энтальпия перехода $CuSO_4$ в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) составляет $+11,7$ кДж/моль. Вычислите энтальпию (кДж/моль) растворения $CuSO_4$.

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 $CuSO_4$ и воду. Конечное состояние – это водный раствор, содержащий гидратированные ионы, распределенные в преобладающем количестве растворителя:



Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 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 $CuSO_4$ (переход из начального в конечное состояние) будет представлять собой

сумму энтальпий двух названных промежуточных стадий (реакции гидратации сульфата меди 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 CuSO_4 является экзотермическим процессом, то есть оно сопровождается выделением теплоты, что и наблюдается на опыте.

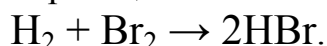
Пример 5.

При взаимодействии 1 моля газообразного водорода (H_2) и 1 моля газообразного брома (Br_2) выделилось 72,6 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования (кДж/моль) газообразного HBr .

Решение:

При решении данной задачи следует исходить из самого понятия стандартной энтальпии образования $\Delta H^\circ_{\text{обр}, 298}$ — это есть тепловой эффект реакции образования сложного вещества из простых в стандартных условиях. Энтальпия образования простых веществ считается равными нулю.

Запишем уравнение данной реакции:



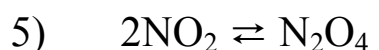
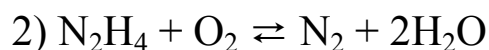
Как следует из этой записи, один моль водорода и один моль брома дают в результате реакции два моля бромистого водорода. Стандартная энтальпия образования есть величина, приведенная к стандартным условиям, которые предполагают отнесение характеристик процесса именно к одному молю вещества. Поэтому в 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 HBr равняется:

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

Пример 6.

Равновесие какой из нижеприведенных газовых реакций смещается в сторону реагентов при повышении давления?



Решение:

При решении задач этого типа следует руководствоваться принципом Ле-Шателье: Если на термодинамическую систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее воздействие, то система перестраивается таким образом, чтобы эффект внешнего воздействия был уменьшен. Внешним воздействием в данном случае является повышение давления в системе, и система согласно принципу Ле Шателье сместит свое равновесие в сторону процесса, приводящего к понижению давления.

Понижение давления может быть обеспечено уменьшением объема продуктов и реагентов. По условию задачи, равновесие должно быть смещено в сторону реагентов, то есть объем реагентов в реакции должен быть меньше объема продуктов. Предполагая, что мы имеем дело с идеальными газами, один моль которых занимает один и тот же объем, проанализируем приведенные реакции.

В реакции 1) один моль этилена реагирует с одним молем водорода и дает один моль этана, то есть объем продукта меньше, чем объем реагентов, и реакция при повышении давления ускорится в сторону образования продуктов, а не реагентов. То же можно сказать и про реакции 3) и 5).

В реакции 4) число молей и, следовательно, объемы продуктов и реагентов одинаковы, так что давление не будет сказываться на равновесии системы.

В случае 2) взаимодействие одного моля гидразина и одного моля кислорода приводит к образованию моля азота и двух молей газообразной воды, то есть объем продуктов выше, чем объем реагентов, и повышение давления приведет к смещению равновесия в сторону реагентов.

Пример 7.

Ниже приведены термохимические характеристики некоторых реакций. Укажите, какая из них соответствует смещению равновесия реакции в сторону продуктов при повышении температуры: 1) $\Delta H^\circ < 0$; 2) $\Delta G^\circ > 0$; 3) $\Delta U^\circ > 0$; 4) $\Delta p < 0$; 5) $\Delta G^\circ < 0$; 6) $\Delta S^\circ > 0$; 7) $\Delta H^\circ > 0$.

Решение:

При решении задач этого типа также следует руководствоваться принципом Ле Шателье: Если на термодинамическую систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее воздействие, то система перестраивается таким образом, чтобы эффект внешнего воздействия был уменьшен.

Внешним воздействием в данном случае является повышение температуры системы, и система согласно принципу Ле-Шателье сместит свое равновесие в сторону процесса, приводящего к снижению температуры.

Понижение температуры системы обеспечивается протеканием реакции с поглощением теплоты, то есть эндотермических.

Эндотермические реакции характеризуются положительными значениями теплового эффекта, следовательно, верным является ответ 7) $\Delta H^\circ > 0$.

Разумеется, энтальпия входит и в выражение для свободной энергии Гиббса: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, однако в него же входит и температура со знаком минус, поэтому влияние температуры на значение ΔG° неоднозначно. Все же прочие функции и параметры из приведенных в условии непосредственно с равновесием системы при изменениях температуры не связаны.

Пример 8.

В стандартных условиях некоторая реакция характеризуется энтальпией $\Delta H^\circ = +596$ кДж/моль и энтропией $\Delta S^\circ = 1$ кДж/моль·К. Чему равно ΔG° для этой реакции?

Решение:

По определению, свободная энергия Гиббса равна $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Стандартное значение свободной энергии Гиббса предполагает приведение этой величины к стандартным условиям, то есть среди прочего – к температуре 298 К.

Подставим приведенные в условии значения термодинамических функций в формулу:

$$\Delta G^\circ = +596 - 298 \cdot 1 = +298 \text{ кДж/моль.}$$

Положительный знак свободной энергии Гиббса свидетельствует о невозможности самопроизвольного протекания данной реакции.

Пример 9.

Вычислить стандартную энтальпию (кДж/моль) перехода воды из парообразного состояния в жидкое (конденсация), имея в виду, что испарение (сублимация) твердой воды (льда) сопровождается поглощением теплоты 50 кДж/моль, а плавление льда, соответственно, 6 кДж/моль.

Решение:

Для решения задачи следует непосредственно применить второй закон термодинамики.

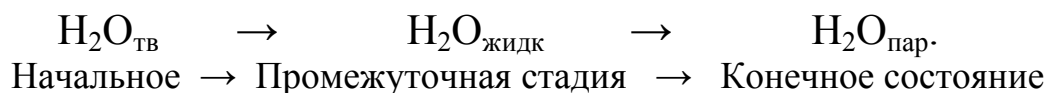
Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или при постоянном объеме, не зависит от числа, последовательности и характера ее промежуточных стадий, но определяется только начальным и конечным состоянием системы.

В процессе сублимации твердой воды начальным состоянием системы является твердая вода. Процесс перехода записывается таким образом

Конечное состояние – это водяной пар:



Образование жидкой воды из льда можно рассматривать как промежуточную стадию на пути от твердой воды к пару:



Следуя второму закону термохимии, для данного случая можно утверждать, что энтальпия процесса сублимации твердой воды будет равна сумме энтальпий плавления льда и испарения жидкой воды:

$$\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}.$$

Отсюда энтальпия испарения жидкой воды равна :

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{пл}} = 50 - 6 = +44 \text{ кДж/моль}.$$

Конденсация воды из пара в жидкость есть процесс, противоположный испарению, поэтому согласно первому закону термохимии:

$$\Delta H_{\text{конд}} = -\Delta H_{\text{исп}} = -44 \text{ кДж/моль}.$$

Отрицательное значение энтальпии свидетельствует о том, что конденсация воды является экзотермическим процессом.

5. Химическая кинетика и равновесие

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

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

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

КОНСПЕКТ

5.1 Скорость химической реакции

Базовым понятием химической кинетики является *скорость химической реакции*. Различают среднюю $v_{\text{ср}} = \pm \Delta c / \Delta t$ и истинную $v_{\text{ист}} = \pm dc / dt$ скорости химической реакции.

Концентрации участников реакции непрерывно меняются во времени, поэтому в химической кинетике возникает проблема экспериментального определения текущей скорости реакции. Изменения концентрации реагентов и продуктов реакции во времени могут быть зафиксированы по изменениям самых различных физических характеристик реагирующей смеси в ходе химической реакции.

Скорость реакции на первых этапах ее протекания зависит от концентрации реагирующих веществ, эта зависимость даётся основным

законом химической кинетики – *законом действия масс*, записываемого в виде так называемого кинетического уравнения:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n,$$

в которое входят частные порядки реакции m и n по веществам, соответственно, A и B , обуславливающие общий кинетический порядок химической реакции. Коэффициент k есть *константа скорости* реакции.

В случае простых гомогенных реакций они могут быть описаны такой молекулярно-кинетической характеристикой, как молекулярность реакции.

По значению общего кинетического порядка различают реакции нулевого порядка, первого порядка, второго порядка и, очень редко – третьего. В случае реакций первого (а в ряде случаев – второго порядков) используется такая кинетическая характеристика, как *период полупревращения* реагента (реагентов), в частности, период полураспада.

5.2 Зависимость скорости реакции от температуры

Как правило, скорость химической реакции возрастает с повышением температуры реакционной смеси. Для гомогенных реакций в большинстве случаев справедливо эмпирическое *правило Вант-Гоффа*, которым вводится так называемый *температурный коэффициент скорости реакции* γ_{10° . Аналитическое выражение для зависимости константы скорости химической реакции от температуры дается экспоненциальным уравнением Аррениуса:

$$k = \hat{A} \cdot \exp(-\Delta E_a / RT),$$

в которое входит важная энергетическая характеристика процесса – *энергия активации реакции* ΔE_a . Эта энергия определяет скорость химической реакции. Энергия активации может быть понижена, если в реагирующую систему ввести специальное вещество, называемое *катализатором*.

Важна, однако, не только энергия взаимодействующих частиц, но и их взаимная ориентация при взаимодействии, характеризуемая *энтропией активации* химической реакции ΔS_a .

В случае достижения оптимальных значений энергии и энтропии активации возникает промежуточное состояние взаимодействующих частиц, называемое *активированным комплексом*, из которого система выходит с образованием новых частиц продукта реакции.

5.3 Химическое равновесие

Теоретически, едва только прореагировали первые частицы реагентов и образовались первые частицы продуктов, как частицы продуктов могут реагировать между собою, приводя с некоторой вероятностью к возникновению исходных частиц. Таким образом, в принципе, любая химическая реакция обратима, то есть протекает одновременно как в сторону продуктов, так и в

сторону реагентов. Ввиду преобладания концентрации реагентов на начальных стадиях реакции скорость прямой реакции выше, согласно закону действия масс. Однако по мере накопления продуктов скорость обратной реакции начинает возрастать и увеличивается до тех пор, пока не сравняется со скоростью прямой реакции $v_{\text{обр}} = v_{\text{прям}}$. В этот момент наступает так называемое химическое равновесие, при котором суммарная скорость реакции $v = v_{\text{прям}} - v_{\text{обр}} = 0$. Химическое равновесие химической реакции характеризуется константой равновесия, равной отношению констант скоростей прямой и обратной реакций $K_{\text{равн}} = k_{\text{прям}} / k_{\text{обр}}$. Если константа равновесия больше единицы, то равновесие реакции смещено в сторону продуктов, если же меньше – то в сторону реагентов.

Константа равновесия реакции может быть выражена двояким образом: через концентрации K_c , а в случае газовых реакций – через парциальные давления K_p участников реакции. Константа равновесия реакции связана с изобарно-изотермическим потенциалом Гиббса: $\Delta G = -RT \cdot \ln K_p$.

Энергии активации для прямой $\Delta E_{\text{прям}}$ и для обратной $\Delta E_{\text{обр}}$ реакций отличаются друг от друга, что и определяет тепловой эффект химической реакции: $\Delta H^\circ = \Delta E_{\text{прям}} - \Delta E_{\text{обр}}$.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Под *скоростью химической реакции* понимается изменение концентрации одного из продуктов реакции (при этом она имеет знак “+”) или реагирующих веществ (знак “–”) за некоторый промежуток времени:

$$v_{\text{ср}} = \pm \Delta c / \Delta t,$$

она имеет размерность [моль / л · с]. Это – *средняя скорость* за данный промежуток времени.

Истинная, или мгновенная скорость реакции в любой момент времени выражается в дифференциальной форме как: $v_{\text{ист}} = \pm dc / dt$.

В случае простых гомогенных реакций они могут быть описаны такой молекулярно-кинетической характеристикой, как *молекулярность*, то есть количеством молекул, вступающих в непосредственное взаимодействие в ходе реакции. Различают мономолекулярные, бимолекулярные и, очень редко, тримолекулярные реакции – по числу взаимодействующих в единичном акте столкновения молекул. Для простых одностадийных реакций молекулярность совпадает с кинетическим порядком реакции.

Закон действия масс устанавливает зависимость мгновенной скорости химической реакции на начальном ее этапе от концентрации реагирующих веществ в виде так называемого кинетического уравнения. Для реакции общего вида: $aA + bB \rightarrow dD + fF$, кинетическое уравнение может быть записано как:

$$v = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n, \text{ или } v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n,$$

где $[A]$ и $[B]$ (c_A и c_B) – это концентрации реагентов А и В; m и n – частные порядки реакции по веществам А и В, соответственно.

Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении называется *константой скорости*, или единичной скоростью реакции (при начальной концентрации реагентов, равной 1 моль/л).

Общий кинетический порядок химической реакции есть $(m + n)$. Порядки реакции являются формально-кинетическими характеристиками реакции. В большинстве химических процессов преобладают реакции I и II порядков.

При *реакции нулевого порядка* скорость ее не зависит от концентрации реагентов: $v = k_0 \cdot [A]^0 \cdot [B]^0 = k_0$. Это имеет место в ряде гетерогенных и фотохимических реакций.

В случае простых мономолекулярных реакций разложения $A \rightarrow B + C$ имеет место линейная зависимость скорости от концентрации подвергающегося разложению вещества – это *реакции первого порядка*:

$$v = k_I \cdot [A].$$

В случае простых бимолекулярных реакций соединения двух веществ $A + B \rightarrow C$ имеет место следующая зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ: $v = k_{II} \cdot [A] \cdot [B]$ или $v = k_{II} \cdot [A]^2$, если концентрации А и В одинаковы (а также для реакций димеризации: $2A \rightarrow A_2$). Такие реакции называют *реакциями второго порядка*.

Под *периодом полупревращения* реагента (реагентов) понимают тот период времени, в течение которого прореагировала половина исходного вещества. В случае реакций первого порядка говорят о *периоде полураспада*, то есть о времени, за которое распадается 0,5 от исходного количества молекул: $\tau_{0,5} = (1/k_I) \cdot \ln 2$. Период полураспада является величиной постоянной во все время протекания реакции разложения.

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10° скорость большинства химических реакций возрастает в 2 – 4 раза. Конкретное значение этой величины называют температурным коэффициентом скорости реакции.

Температурный коэффициент скорости реакции есть отношение констант скоростей реакции при двух температурах среды, отличающихся на 10° :

$\gamma_{10^\circ} = k_{T+10^\circ} / k_T$. При изменении температуры на величину, кратную 10° :

$\Delta T = n \cdot 10^\circ$, справедливо выражение: $\gamma^n_{10^\circ} = k_{T+n \cdot 10^\circ} / k_T$.

Зависимость скорости химической реакции от температуры дается экспоненциальным *уравнением Аррениуса*: $k = \hat{A} \cdot \exp(-\Delta E_a / RT)$. Для реакции общего вида: $aA + bB \rightarrow dD + fF$ справедливо следующее выражение для скорости химической реакции:

$$v = \hat{A} \cdot \exp(-\Delta E_a / RT) \cdot [A]^m \cdot [B]^n.$$

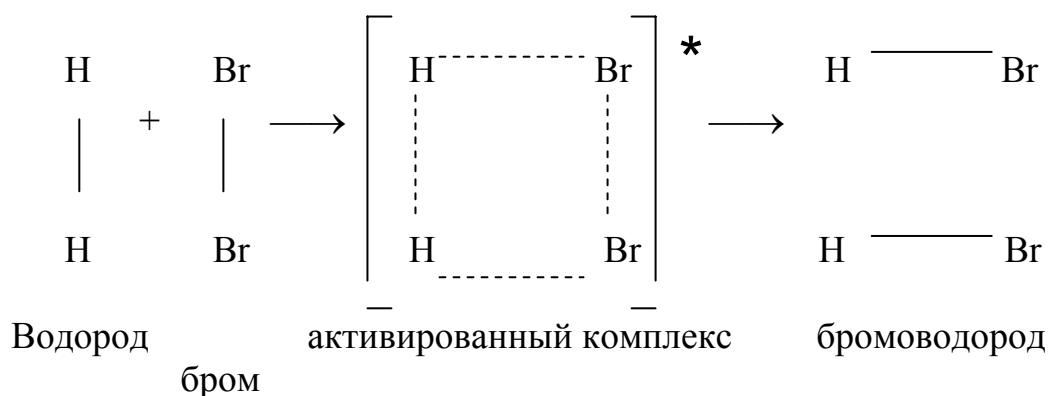
В уравнение Аррениуса входит важная энергетическая характеристика – *энергия активации* химической реакции ΔE_a . Энергия активации есть та избыточная энергия (по сравнению со средней при данной температуре энергией) взаимодействующих частиц, которая необходима для того, чтобы произошло химическое превращение. Чем выше энергия активации, тем медленнее протекает реакция при данной температуре.

Катализатором называют вещество, которое при введении в реагирующую систему увеличивает скорость химической реакции, но при этом не расходуется. Катализатор понижает величину энергии активации реакции ΔE_a .

Для осуществления химического превращения частиц важно не только значение кинетической энергии сталкивающихся частиц, но и их взаимная пространственная ориентация, или взаимная упорядоченность их расположения при взаимодействии. Количественной мерой степени упорядоченности частиц является энтропия системы. Требование оптимальной взаимной ориентации частиц для обеспечения химически активного взаимодействия задается *энтропией активации* ΔS_a . Поэтому в уравнении Аррениуса может быть выделен сомножитель, учитывающий энтропию активации:

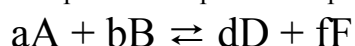
$$k = \bar{A} \cdot [\exp(\Delta S_a / RT)] \cdot [\exp(-\Delta E_a / RT)] .$$

Активированным комплексом называют промежуточное возбужденное состояние системы, когда старые связи еще не полностью разорвались, а новые еще не полностью образовались. Активированные комплексы нестабильны, они имеют очень малые времена жизни.



Химическое равновесие есть состояние системы реагирующих частиц, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной $v_{\text{прям}} = v_{\text{обр}}$, а суммарная скорость данной химической реакции равна $v = v_{\text{прям}} - v_{\text{обр}} = 0$.

Состояние химического равновесия характеризуется *константой равновесия химической реакции*, которая равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций: $K_{\text{равн}} = k_{\text{прям}} / k_{\text{обр}}$. Для реакции общего вида:



константа равновесия может быть выражена через концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции:

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

а в случае реакций в газовой фазе – через парциальные давления реагентов и продуктов реакции:

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

Константа равновесия реакции связана с изобарно-изотермическим потенциалом Гиббса: $\Delta G = -RT \cdot \ln K_p$. Если $K_p = 1$, то $\Delta G = 0$, и протекание реакции равновероятно в обе стороны. Если $K_p > 1$, то $\Delta G < 0$, и реакция смещена в сторону образования продуктов. Если $K_p < 1$, то $\Delta G > 0$, реакция протекает преимущественно в сторону образования реагентов, то есть преобладает обратная реакция.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.

Константа равновесия реакции образования некоторого соединения (AB) равна 0,1. Каково значение константы равновесия реакции разложения этого соединения?

Решение:

Константа равновесия реакции равна, как известно, отношению констант скорости прямой и обратной реакций:

$$K_{\text{равн}} = k_{\text{прям}} / k_{\text{обр.}}$$

Реакция образования соединения AB записывается как: $A + B \rightarrow AB$, реакция разложения этого соединения: $AB \rightarrow A + B$.

Таким образом, в записанном выше выражении для константы равновесия числитель и знаменатель меняются местами, и константы равновесия этих двух процессов являются взаимно обратными величинами. Величина, обратная 0,1, равна 10 – это и есть константа равновесия реакции разложения соединения AB.

Пример 2.

Энергия активации обратной реакции составляет 180 кДж/моль, а прямой 230 кДж/моль. Какова энтальпия этой обратимой реакции в кДж/моль? Имеет она экзотермический либо эндотермический характер?

Решение:

Согласно известному соотношению, энтальпия реакции и энергии активации связаны следующим простым соотношением:

$$\Delta H^\circ = \Delta E_{\text{прям}} - \Delta E_{\text{обр.}}$$

Энтальпия данной реакции составляет соответственно:

$$\Delta H^\circ = 230 - 180 = + 50 \text{ кДж/моль.}$$

Положительный знак теплового эффекта свидетельствует об эндотермическом процессе, то есть тепло поглощается.

Пример 3.

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

Решение:

Реакции второго порядка описываются кинетическим уравнением вида:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B], \text{ или } v = k \cdot [A]^2.$$

Для газовых реакций уравнение состояния для ν молей вещества записывается как:

$$PV = \nu RT, \text{ или } P = (\nu / V) \cdot RT,$$

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:

$$v_1 = k \cdot [A]^2; v_2 = k \cdot (3[A])^2;$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot 9[A]^2}{k \cdot [A]^2} = 9$$

В итоге, скорость данной реакции возрастет в $3^2 = 9$ раз.

Пример 4.

При понижении температуры раствора на 30 °С скорость реакции уменьшилась в 27 раз. Чему равен температурный коэффициент скорости этой реакции?

Решение:

Согласно правилу Вант-Гоффа, температурный коэффициент скорости реакции дается выражением:

$$\gamma_{10^\circ}^n = \frac{k_{T+n \cdot 10^\circ}}{k_T}$$

В данном случае $n = 3$ ($\Delta T = 30 = 3 \cdot 10^\circ$). Таким образом, $\gamma_{10^\circ}^3 = 27$, и температурный коэффициент скорости реакции $\gamma_{10^\circ} = 3$.

Пример 5.

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

Решение:

По определению, молекулярность есть количество частиц, участвующих в единичном акте взаимодействия в ходе химической реакции.

Очевидно, в данном случае кинетика и протекание реакции определяются взаимодействием именно двух молекул – H_2 и F_2 .

Таким образом, молекулярность данной реакции равна двум.

Пример 6.

Энергия Гиббса для некоторой реакции равна примерно $-2,5$ кДж/моль. Чему равна константа ее равновесия, если реакция проводится при 298 К?

Решение:

Энергию Гиббса и константу равновесия реакции связывает соотношение:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p.$$

Из него следует:

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -(\Delta G / RT); \\ \ln K_p &= (-2500 / 8,33 \cdot 298) = 1. \end{aligned}$$

Отсюда $K_p = 2,7$.

Пример 7.

Константа скорости реакции распада некоторого вещества составляет $0,69$ 1/с. Чему равен период полураспада данного вещества?

Решение:

По определению, период полураспада некоторого вещества $\tau_{0,5}$ связан с константой скорости k_I реакции первого порядка (реакции разложения) таким соотношением:

$$\tau_{0,5} = (1 / k_I) \cdot \ln 2, \text{ или } \tau_{0,5} = 0,69 / k_I.$$

В данном конкретном случае период полураспада:

$$\tau_{0,5} = 0,69 / 0,69 = 1 \text{ с.}$$

Пример 8.

В системе $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ равновесные концентрации участников реакции равны: $[\text{A}] = 1$ моль/л, $[\text{B}] = 2$ моль/л, $[\text{C}] = 4$ моль/л. Чему равна концентрационная константа равновесия данной реакции? В какую сторону смещено равновесие данной реакции? Рассчитайте исходные концентрации веществ А и В.

Решение:

Выражение для концентрационной константы равновесия обратимой реакции общего вида: $aA + bB \rightleftharpoons dD + fF$ записывается как:

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

В данном конкретном случае:

$$K_c = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{4}{1 \cdot 2^2} = 1.$$

Итак, ответ для константы равновесия данной реакции дается как $K_c = 1$. Протекание реакции равновероятно в обоих направлениях.

Для нахождения исходных концентраций реагентов необходимо рассмотреть исходное уравнение реакции: из 1 моля А и 2 молей В образуется 1 моль С, таким образом, поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 4 моля вещества С, то при этом было израсходовано 4 моля вещества А и 8 молей вещества В.

Следовательно, исходные концентрации веществ равны:

$$[\text{Исходная концентрация вещества}] =$$

= равновесная концентрация вещества + израсходованная концентрация;

Таким образом, $[A_0] = 1 + 4 = 5$ моль/л; $[B_0] = 2 + 8 = 10$ моль/л.

6. Основы фотохимии

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

6.2. 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.

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

КОНСПЕКТ

6.1 Фотофизические процессы

Поглощение света количественно характеризуется уменьшением интенсивности светового потока после его прохождения через среду вследствие перехода энергии квантов света во внутреннюю энергию вещества – в энергию возбуждения атомов и молекул, в энергию

кристаллической решетки и проч. Если поглощающие свет частицы после возбуждения вновь возвращаются в исходное состояние, то такой процесс называется *фотофизическим*. Фотофизические процессы сопровождаются *оптическим пропусканием и поглощением*. В оптике принята логарифмическая характеристика поглощения – *оптическая плотность*.

Основной закон поглощения света веществом – это *закон Бугера–Ламберта–Бера*.

Существует система закономерностей зависимости между химическим строением соединений и их цветом, описываемая теорией цветности. Среди принципов этой теории основными являются нижеследующие.

Поглощение света различно на разных длинах волн, чем определяется спектр поглощения среды. Отсюда следует, что с длиной волны изменяется и пропускание образца. В спектре пропускания образца воспринимаются зрением или регистрируются приборами только те участки спектра, которые не поглотились веществом. Так, если некий раствор видится красным или зеленым, то это значит, что он поглотил свет на всех прочих длинах волн, кроме тех, что соответствуют данному цвету.

Причиной избирательного поглощения квантов света веществом является дискретный характер значений энергий, которыми электрон может обладать, находясь на атомных или молекулярных орбиталях. Электрон может поглотить квант света только той энергии, которая соответствует разности между энергиями возможных состояний электрона (орбиталей) в атоме или в молекуле.

Поглотившая квант света возбужденная частица пребывает в этом состоянии несколько наносекунд или менее, после чего возвращается на одну из свободных орбиталей с более низкой энергией, испуская при этом квант света соответствующей энергии и длины волны. Такой процесс называется люминесценцией. По способу возбуждения частиц различают *фотолюминесценцию* (флуоресценцию), рентгеновскую люминесценцию, и т.д.

Важнейшие физические процессы, приводящие к потере молекулой энергии: излучение *флуоресценции* и *фосфоресценции*, безызлучательные процессы *внутримолекулярной конверсии* и *интеркомбинационной конверсии*.

6.2 Фотохимические реакции

В отличие от изучения фотофизических процессов, *фотохимические реакции* сопровождаются химическими изменениями, происходящими в результате взаимодействия молекулы с квантом света *актиничного излучения*.

Фотохимия базируется на двух основных законах: *первый закон фотохимии* Гротгуса-Дрейпера и *второй закон фотохимии*, или закон квантовой эквивалентности Эйнштейна.

Выделяют три *стадии фотохимической реакции*. Эффективность фотохимического взаимодействия количественно характеризуется так называемым *квантовым выходом* фотохимической реакции. Значения

квантового выхода различных фотохимических реакций могут изменяться в весьма широких пределах.

Реакции с высокими (до 100 и выше) квантовыми выходами протекают по *цепному механизму*, когда на II и III стадиях без участия квантов света происходят множественные химические взаимодействия между частицами.

По результатам фотохимического взаимодействия различают реакции следующих типов: *фоторазложение и фотосинтез, фотохимическое окисление-восстановление, фотоионизация, фотостереоизомеризация, фототаутомеризация, фотополимеризация, фотоконденсация* и многие другие.

6.3. Фотохимические реакции в атмосфере

Особое значение для существования всего живого на Земле имеют фотохимические реакции в атмосфере. К числу наиболее важных процессов, имеющих существенное практическое значение, относится фотохимическое равновесие кислорода и озона в атмосфере Земли.

Другое малоприятное с точки зрения экологии явление, имеющее фотохимическую природу, это образование в атмосфере ядовитого тумана — смога. Загрязнение атмосферы приводит к изменению микроклимата, закислению почв, отравлению животных и растительности, отрицательно сказывается на здоровье людей.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Фотофизический процесс включает в себя поглощение и испускание квантов света, однако химических превращений вещества при этом не происходит.

Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через образец вещества, I_t к интенсивности падающего светового потока I_0 называют *оптическим пропусканием*:

$$T = I_t / I_0.$$

Оптическое поглощение определяется как разность относительных интенсивностей излучения, падающего на образец вещества и пропущенного им:

$$A = 1 - T.$$

Оптическая плотность — логарифм отношения интенсивностей излучения, падающего на образец вещества I_0 и пропущенного им I_t :

$$D = \lg (I_0 / I_t).$$

Закон Бугера–Ламберта–Бера: $I_t = I_0 e^{-\varepsilon C l}$, или $\ln (I_0 / I_t) = \varepsilon \cdot C \cdot l$,

где I_t — интенсивность светового потока после прохождения слоя вещества; I_0 — интенсивность падающего на образец вещества светового потока; ε — молярный коэффициент поглощения света веществом; C — концентрация поглощающего свет вещества в системе; l — длина пути светового потока в веществе.

Этот закон может быть записан и таким образом: $D = \varepsilon' \cdot C \cdot l$, где D – оптическая плотность. Из этого уравнения следует, что оптическая плотность D прямо пропорциональна концентрации C поглощающего свет вещества в системе, в частности, в растворе.

Молярный коэффициент поглощения – есть удельная характеристика поглощения света веществом, отнесенная к концентрации поглощающего свет вещества с концентрацией 1 моль/л при длине оптического пути света в образце вещества толщиной 1 см на определенной длине волны падающего света, при стандартной температуре раствора. Он представляет собой постоянную величину, зависящую от длины волны падающего света, природы растворенного вещества, температуры раствора. Значение молярного коэффициента поглощения ε для различных веществ колеблется в довольно широких пределах, от единиц (например, для хлоридов редкоземельных элементов) до сотен тысяч (например, для различных красителей, дитизонатов металлов и др.).

Поглотившая квант света возбужденная частица пребывает в этом состоянии несколько наносекунд или менее, после чего возвращается на одну из свободных орбиталей с более низкой энергией, испуская при этом квант света соответствующей энергии и длины волны. Такой процесс называется *фотолюминесценцией*.

Флуоресценция – испускание молекулами квантов света, происходящее в результате релаксации молекул, возбужденных квантами поглощенного излучения, без изменения суммарного спина (мультиплетности) электронов на молекулярных орбиталях.

Внутримолекулярная конверсия – безызлучательный переход между двумя электронными состояниями одинаковой спиновой мультиплетности: $S_2 \rightarrow S_1$.

Фосфоресценция – испускание молекулами квантов света, происходящее в результате релаксации молекул, возбужденных квантами поглощенного излучения, сопровождаемое изменением значения суммарного спина (мультиплетности) электронов на молекулярных орбиталях.

Интеркомбинационная конверсия – один из процессов безызлучательной релаксации синглетно-возбужденного состояния: переход в основное триплетное (метастабильное) состояние, сопровождающееся изменениями суммарного спина (мультиплетности) электронов.

Фотохимическая реакция – это химическая реакция, протекающая под действием квантов света.

Актиничное излучение – это излучение, квант света которого способен инициировать фотохимическую реакцию в данной химической системе.

Первый закон фотохимии был сформулирован в 1818 году Х. Гротгусом и почти в той же форме общее утверждение было дано Дж. Гершелем (1842) и Дж. Дрейпером (1843). Именно поэтому первый закон стал более широко

известным под именем этих ученых. Закон можно сформулировать следующим образом: только поглощаемый веществом свет может вызвать в нем химическую реакцию.

Второй закон фотохимии – химическое изменение одной молекулы вещества может быть вызвано поглощением только одного фотона актиничного излучения, т.е.

$$R + h\nu \longrightarrow R^*,$$

где R и R^* – означает молекулу в основном и в возбужденном состояниях, соответственно. Этот закон назван законом квантовой эквивалентности А. Эйнштейна (1912).

Стадии фотохимической реакции: I – поглощение молекулой кванта света актиничного излучения и переход ее в возбужденное состояние; II – реакции с участием возбужденных частиц; III – реакции с участием промежуточных и исходных частиц, но без участия квантов света (темновые реакции).

Квантовый выход фотохимической реакции определяется как отношение количества молекул одного из продуктов реакции к количеству квантов света, поглощенных системой: $\gamma = N_{\text{молек}} / N_{\text{кв}}$.

Цепные фотохимические реакции – это реакции, в которых на II и III стадиях без участия квантов света происходят множественные химические взаимодействия между частицами. Квантовый выход цепной фотохимической реакции значительно больше единицы – до 100 и выше.

Реакция фотопереноса электрона – окислительно-восстановительный процесс, протекающий под действием квантов света.

Фотогидролиз — фотохимическая реакция взаимодействия веществ с водой под действием света.

Фотодимеризация – фотохимическая реакция, приводящая к образованию димеров (двойных ассоциатов) исходного вещества.

Фотодиссоциация – диссоциация вещества под действием квантов света на молекулы с меньшим числом атомов, свободные радикалы или атомы.

Фотоионизация – распад молекул вещества под действием света на противоположно заряженные ионы или положительно заряженный ион и свободный электрон.

Фотоконденсация – фотохимическая реакция, приводящая к образованию более сложных, чем исходные реагенты, химических систем.

Фотоперегруппировка – фотохимическая реакция, в которой в результате поглощения молекулой кванта света происходят изменения конфигурации или строения молекул.

Фотоприсоединение – фотохимическая реакция, приводящая к увеличению числа атомов в основной цепи.

Фотосинтез – это фотохимическая реакция соединения двух или более веществ под действием квантов света.

Фотораспад, или *фотолиз* – реакции разложения вещества, находящегося в любом агрегатном состоянии, под действием света.

Фотосенсибилизированные реакции – окислительно-восстановитель-ные реакции, в которых поглощающее свет вещество (фотосенсибилизатор) в результате более или менее сложных процессов обеспечивает реакцию между другими, не поглощающими свет веществами, при этом сам фотосенсибилизатор остается неизменным.

Фотостереоизомеризация (фотоизомеризация) – фотохимическая реакция, в которой в результате поглощения молекулой кванта света происходят изменения в стереометрической конфигурации молекулы без изменения ее состава.

Фототаутомеризация – молекулярная перегруппировка под действием света, которая приводит к внутримолекулярному перемещению атома водорода.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.

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: $\lg (1/T) = 2$; $(1/T) = 10^2$, отсюда $T = 10^{-2} = 0,01$. Поглощение образца находится как: $A = 1 - T = 0,99$.

Таким образом, раствором поглощается 99% падающего светового потока.

Пример 2.

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 3.

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, λ – длина волны излучения.

Подставляя данные в уравнение Планка, получаем:

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

Итак, 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 4.

В результате реакции между озоном и оксидом азота (II) образовалось 3,2 г оксида азота (IV) – NO_2 . Рассчитайте квантовый выход реакции, если при этом поглотилось $3,7 \cdot 10^{22}$ квантов света.

Решение:

Квантовый выход реакции γ можно рассчитать по следующей формуле:

$$\gamma = N_{\text{прод.}} / N_{\text{кв.}},$$

где $N_{\text{прод.}}$ – число молекул продукта реакции; $N_{\text{кв.}}$ – число поглощенных квантов.

Число молекул продуктов реакции можно найти, зная количество образовавшегося вещества ν : $N_{\text{прод.}} = N_A \cdot \nu$, где N_A – число Авогадро.

Количество вещества может быть рассчитано по следующей формуле: $\nu = m / M$, где m – масса полученного оксида азота (IV), M – его молярная масса (46 г/моль). Объединяя две последние формулы, получаем следующее выражение:

$$N_{\text{прод}} = m \cdot N_A / M.$$

Подставляем в него данные по условию задачи:

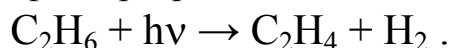
$$N_{\text{прод}} = \frac{3,2 \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}}{46 \text{ г/моль}} = 4,9 \cdot 10^{22}.$$

Число молекул продуктов реакции подставляем в формулу для определения квантового выхода реакции:

$$\gamma = \frac{4,9 \cdot 10^{22}}{3,7 \cdot 10^{22}} = 1,13.$$

Пример 5.

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



Решение:

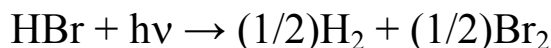
Энергия кванта света, необходимого для фотохимического превращения, рассчитывается по уравнению Планка: $E_{\text{кв}} = hc / \lambda$, где h – постоянная Планка, c – скорость света, λ – длина волны излучения.

Подставляя данные в уравнение Планка, получаем:

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

Пример 6.

Рассчитайте, сколько молей брома получится при фотохимическом разложении бромоводорода:



с квантовым выходом 65 (по бром), если в ходе реакции поглотилось $1,3 \cdot 10^{21}$ квантов света. Каков объем выделившегося газа?

Решение:

Из формулы для расчета квантового выхода:

$$\gamma = N_{\text{прод}} / N_{\text{кв}},$$

где $N_{\text{прод}}$ – число молекул продукта реакции, а $N_{\text{кв}}$ – число поглощенных квантов, можно определить число молекул продукта реакции:

$$N_{\text{прод}} = \gamma \cdot N_{\text{кв}}.$$

С другой стороны, количество молекул брома можно рассчитать по формуле: $N_{\text{прод.}} = N_A \cdot \nu$, где N_A – число Авогадро; ν - количество вещества.

Отсюда: $\gamma \cdot N_{\text{кв}} = N_A \cdot \nu$ и $\nu = \gamma \cdot N_{\text{кв}} / N_A$.

Подставляя исходные данные, находим из этого выражения количество вещества брома, образовавшегося в ходе реакции:

$$\nu = \frac{65 \cdot 1,3 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}} = 0,14 \text{ моль.}$$

Полагая бром идеальным газом, находим по закону Авогадро его объем:

$$V = \nu \cdot V_M; \quad V = 0,14 \cdot 22,4 \text{ л} = 3,14 \text{ л.}$$

Пример 7.

Два одинаковых светофильтра с оптической плотностью $D = 0,5$ каждый, приклеиваются друг к другу. Какая часть падающего светового потока будет пропускаться каждым из светофильтров и их склейкой?

Решение:

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где ε – коэффициент молярного поглощения образца (константа); C – концентрация поглощающего свет вещества; l – толщина поглощающего свет образца.

Из этого выражения следует, что оптическая плотность прямо пропорциональна толщине образца, и в данном случае оптическая плотность склейки из двух одинаковых светофильтров будет в два раза выше, чем каждого из них: $D_2 = 2 D_1 = 2 \cdot 0,5 = 1$.

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.

Для отдельного светофильтра:

$$D_1 = \lg (1/T) = 0,5; \quad 1/T = 10^{0,5} = 3,16,$$

отсюда $T = 1 / 3,16 = 0,316 = 31,6 \%$.

Для склейки светофильтров:

$$D_2 = \lg (1/T) = 1; \quad 1/T = 10,$$

отсюда $T = 10^{-1} = 0,1 = 10 \%$.

Таким образом, каждый из светофильтров пропускает 31,6 %, а склейка из двух светофильтров будет пропускать 10 % падающего светового потока.

7. Растворы и другие дисперсные системы

7.1. Общие понятия о растворах и других дисперсных системах. Классификация дисперсных систем. Способы выражения состава растворов.

7.2. Изменение энтальпии, энтропии и температур фазовых переходов системы при растворении химических соединений. Гидратация и сольватация ионов. Давление пара растворителя над раствором. Законы Ф.М. Рауля. Осмос, закон Я.Г. Вант-Гоффа.

7.3. Растворы электролитов. Слабые и сильные электролиты. Активность ионов в растворах. Степень и константа диссоциации слабых электролитов, закон разбавления В. Оствальда. Состояние сильных электролитов в водных растворах. Вода как слабый электролит. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидролиз солей, изменения характера среды.

7.4. Коллоидные системы, их виды. Электрические свойства коллоидных систем. Устойчивость коллоидов. Адсорбция, изотерма адсорбции, ее применение в технике. Понятие об адгезии.

КОНСПЕКТ

Вещества, образуемые естественным путем или в результате применения технологических приемов, никогда не бывают абсолютно чистыми: они всегда содержат те или иные примеси и включения, распределенные в преобладающей фазе вещества. Структура и свойства таких систем определяются видом примеси (примесей), размером частиц, агрегатным состоянием системы и т.д.

7.1. Общие понятия о дисперсных системах и растворах

Совокупность дисперсий (частиц, пленок, слоев, капилляров и т.д.) вместе со средой в которой они распределены образуют *дисперсную систему*. Размеры частиц включения определяют ее *степень дисперсности* и *удельную поверхность*. По возрастанию величины степени дисперсности различают *взвеси* и *растворы*, подразделяемые далее на *истинные растворы* и *коллоидные растворы*. Во взвесьях происходит *седиментация* дисперсных частиц. Только истинные растворы представляют собой гомогенные системы, а взвеси и коллоидные системы являются гетерогенными.

Различают *идеальные и реальные растворы*. Содержание растворенного вещества в растворе задается его *концентрацией*, имеются различные способы выражения концентрации растворов. По концентрации растворенного вещества различают растворы *насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные*.

7.2. Растворы неэлектролитов

Истинные растворы в жидкой фазе подразделяются на *растворы неэлектролитов и электролитов*. Растворы неэлектролитов не диссоциируют на ионы при растворении. В реальных растворах неэлектролитов происходит изменение свойств раствора и его термодинамических характеристик,

связанное среди прочего с *сольватацией*, а в случае воды – с *гидратацией* атомов или молекул растворенного вещества. В частности, согласно *законам Ф.М. Рауля*, понижается давление насыщенного пара над раствором (I закон Рауля), изменяются температуры кипения (II закон Рауля) и плавления (III закон Рауля) раствора по сравнению с чистым растворителем. Сольватированные частицы обладают свойствами, отличными от свойств растворителя, что обнаруживается в явлении осмоса, при этом осмотическое давление подчиняется *закону Я. Вант-Гоффа*.

7.3. Растворы электролитов

По значению *степени диссоциации* они могут быть отнесены или к *слабым* или к *сильным электролитам*. В растворах сильных электролитов происходит взаимодействие сольватированных ионов между собой, обуславливая кажущееся пониженное значение эффективной концентрации, или активности. Это связано с тепловыми эффектами при сольватации (гидратации) ионов и с изменениями энтропии при взаимном упорядочении сольватированных ионов и сольватной оболочки. Слабые электролиты характеризуются низкими значениями константы диссоциации (ионизации) и подчиняются *закону разбавления В. Оствальда*.

Вода представляет собой очень слабый электролит, поэтому способность ее к диссоциации нередко характеризуют не константой диссоциации, а *ионным произведением воды*.

Численно, характер среды в растворе определяется *водородным показателем pH*. Среда в растворе может быть охарактеризована также *гидроксильным показателем pOH*. Нейтральные среды имеют $pH = pOH = 7$, кислые и основные – $pH < 7$ и $pH > 7$, соответственно. Для pOH эти неравенства имеют обратный знак.

Способность соединений, в частности, солей, к растворению может задаваться *растворимостью S* и *произведением растворимости ПР*.

При растворении некоторых солей наблюдается явление *гидролиза*, сопровождаемое изменением характера среды и, соответственно, значений pH и pOH. Это происходит в тех случаях, когда соль образуется в результате реакции между сильным основанием и слабой кислотой или наоборот.

7.4. Коллоидные системы

Системы, характеризующиеся степенью дисперсности $D = 10^7 - 10^9$ 1/м, относят к коллоидным. Для коллоидной системы выражение для свободной энергии Гиббса можно записать в следующей форме:

$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T + p\Delta V + \sigma\Delta s + \phi\Delta q,$$

где G – энергия Гиббса; S – энтропия; T – температура; V – объем; p – давление; σ – *поверхностное натяжение*; s – площадь поверхности; ϕ – электрический потенциал; q – количество электричества (заряд).

Различают два вида неустойчивости коллоидных систем: седиментационную и агрегационную. К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится среди прочих такое важное с научной и практической точки зрения, как *адсорбция*.

Не следует путать адсорбцию и абсорбцию: термином *абсорбция* обозначается процесс проникновения частиц среды под поверхность вглубь поглощающей фазы. В зависимости от механизма адсорбции ее принято подразделять на следующие виды: *физическая*; *химическая адсорбция*, или хемосорбция; *ионный обмен*.

В зависимости от агрегатного состояния граничащих фаз сорбционные процессы могут происходить, в основном, в системах газ/твердое тело, жидкость/твердое, жидкость/жидкость и газ/жидкость.

Для количественного описания сорбции используют величину так называемой гиббсовской адсорбции Γ , которая определяется через разность концентраций вещества в среде до начала и после окончания процесса адсорбции. Дальнейший анализ термодинамических параметров и функций в применении к процессу адсорбции приводит к следующей зависимости, называемой уравнением адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = - C / RT(\partial\sigma/\partial C).$$

Если с увеличением концентрации определенного компонента системы поверхностное натяжение уменьшается $(\partial\sigma/\partial C) \leq 0$, то вещество, приводящее к такому эффекту, называется *поверхностно-активным* (ПАВ). Вещества, действующие противоположным образом, то есть когда $(\partial\sigma/\partial C) \geq 0$, называются *инактивными поверхностно-активными*. Эта группа объединяет практически все неорганические соли, кислоты и щелочи.

Обнаружено, что на поверхности коллоидной частицы образуется электрический заряд, определяющий многие особенности и возможности применения коллоидов. Различают три возможных механизма образования *двойного электрического слоя* на поверхности коллоидной частицы.

Различают три возможных механизма образования двойного электрического слоя на поверхности коллоидной частицы.

1. Двойной электрический слой образуется в результате поверхностной ионизации. Это может быть, например, термоэлектронная эмиссия, в результате которой поверхность металла приобретает положительный заряд, компенсируемый отрицательными зарядами в газовой фазе. Другой пример - йодистое серебро в воде. При переходе ионов серебра в воду (вследствие более сильной гидратации) на поверхности соли возникает избыток отрицательных ионов йода (потенциал определяющие ионы), который компенсируется положительными ионами серебра (противоионы).

2. Согласно второму механизму образование двойного электрического слоя происходит благодаря адсорбции. Например, система "металл – хлорид натрия – вода".

3. Если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образовываться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз.

Межфазное взаимодействие, или взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы называют *адгезией*. Явление адгезии весьма распространено, оно встречается как в природе, так и во многих отраслях современной технологии. Известно и явление *когезии*, то есть взаимного притяжения молекул и атомов внутри отдельной фазы.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Под *дисперсными* понимаются *системы*, в которых более или менее крупные частицы одного вещества распределены в среде другого вещества.

Степень дисперсности есть величина, обратная размеру частицы d , выраженному в метрах:

$$D = 1 / d \quad [1 / \text{м}].$$

Удельная поверхность дисперсной системы есть отношение площади поверхности диспергированных частиц к их суммарному объему, или, что то же, площади поверхности диспергированной частицы к ее объему:

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{общ}} / V_{\text{общ}} = S_{\text{част}} / V_{\text{част}}.$$

Удельная поверхность измеряется также в $1/\text{м}$. Из чисто геометрических соотношений следует, что

$$S_{\text{уд}} = 6 / d = 6 D.$$

Взвесь – это дисперсная система, включающая в себя диспергированные частицы размером 1 мкм и более, очевидно, степень дисперсности при этом составляет $D \leq 10^6 \text{ 1/м}$. Во взвесьях диспергированные частицы и дисперсионная среда могут находиться в различных агрегатных состояниях: твердое в жидком (суспензии), жидкое в жидком (эмульсия), жидкое в газе (туман), твердое в газе (дым). Взвеси – это гетерогенные системы. Для взвесей характерно расслаивание по фазам. Суспензии склонны к седиментации.

Седиментация – это процесс постепенного осаждения твердых частиц взвеси, проходящий с различной скоростью в зависимости от размеров частиц: более мелкие частицы осаждаются медленнее.

К *растворам* относят дисперсные системы, характеризуемые степенями дисперсности $D \geq 10^7 \text{ 1/м}$. В растворах частицы одного вещества равномерно распределены в другом. Различают растворы истинные и растворы коллоидные.

Под *истинным раствором* понимают гомогенную дисперсную систему, содержащую равномерно распределенное с дисперсионной среде вещество в виде атомов, молекул или ионов.

Идеальные растворы – это растворы, образование которых не сопровождается химическим взаимодействием растворителя и растворенного вещества, изменением объема и тепловым эффектом. Идеальный раствор – это сугубо модельное представление.

Реальные растворы образуются в результате химического взаимодействия растворителя и растворенного вещества, что сопровождается изменением объема и тепловым эффектом. На практике все растворы являются реальными.

Концентрация раствора есть величина, выражающая относительное содержание данного вещества в смеси или раствора или приходящегося на определенное количества раствора или растворителя.

Способы выражения концентрации раствора (С):

- весовое соотношение;
- весовая часть;
- процент (по массе и по объему);
- молярная доля (в процентах);
- объемная молярность (моль/л);
- нормальность (экв/л);
- весовая молярность (моль/1 кг растворителя);
- весовая нормальность (экв/1 кг растворителя).

Насыщенные растворы – это растворы такой концентрации, при которой выпавшая из раствора твердая фаза находится в равновесии с контактирующей с ней жидкой фазой раствора.

Ненасыщенные растворы – это растворы таких концентраций, при которых не происходит выпадения из раствора твердой фазы в данных условиях.

Пересыщенные растворы – это неравновесные (метастабильные) гомогенные системы с концентрациями растворенного вещества выше, чем концентрация насыщенного раствора, но при которых еще не происходит выпадения из раствора твердой фазы в данных условиях.

Сольватация есть процесс химического взаимодействия (главным образом, межмолекулярного) частиц растворенного вещества и растворителя, имеющего результатом образование химического соединения частиц растворенного вещества и растворителя. Процесс сопровождается как правило изменением энтальпии и энтропии системы, а также термодинамических параметров системы.

Гидратация представляет собой частный случай сольватации, когда растворителем является вода.

Законы Рауля:

I закон Рауля: Относительное понижение давления насыщенного пара $\Delta P / P_0$ над раствором по сравнению с его давлением над чистым растворителем p_0 равно молярной доле растворенного вещества n_A в растворе:

$$\Delta P / P_0 = n_A / (n_A + n_p) .$$

II закон Рауля: Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя $\Delta T_{\text{кип}}$ прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества c_M в растворе:

$$\Delta T_{\text{кип}} = k_{\text{эб}} \cdot c_{\text{мол}},$$

где $k_{\text{эб}}$ есть эбуллиоскопическая константа раствора.

III закон Рауля: Понижение температуры замерзания (плавления) раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя $\Delta T_{\text{замерз}}$ прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества в растворе c_M :

$$\Delta T_{\text{замерз}} = k_{\text{кр}} \cdot c_{\text{мол}},$$

где $k_{\text{кр}}$ есть криоскопическая константа раствора.

Осмозом называют явление селективной диффузии (переноса) из раствора частиц определенного вида через полупроницаемую мембрану. Оно играет важную роль в клеточном обмене веществ в живых организмах и широко используется в технике, в частности, в технологии очистки воды от примесей. В процессе осмотического переноса частиц через полупроницаемую мембрану возникает разность концентраций растворенного вещества и, следовательно, давлений в разделяемых мембраной пространствах, эта разность называется осмотическим давлением.

Осмотическое давление π , согласно закону Вант-Гоффа, описывается выражением, подобным выражению закона Менделеева-Клапейрона для газов:

$$\pi = C \cdot RT,$$

где C – объемная молярная концентрация раствора (v / V), R – универсальная газовая постоянная, а T – температура.

Неэлектролитом называют вещество, которое при растворении не распадается на ионы или распадается в пренебрежимо малой степени, так что раствор практически не проводит электрический ток.

Электролитом называют вещество, которое при растворении распадается на ионы в большей или меньшей степени, так что раствор оказывается способным проводить электрический ток.

Степенью диссоциации называется отношение числа распавшихся на ионы молекул электролита к общему числу распавшихся и не распавшихся частиц в растворе:

$$\alpha = N_{\text{расп}} / N_{\text{общ}}.$$

Слабыми электролитами называют соединения, которые обладают низкой степенью диссоциации $\alpha < 0,3$.

Сильными электролитами называют соединения, которые обладают высокой степенью диссоциации $\alpha > 0,5$.

В растворах электролитов, близких к концентрированным, в результате взаимодействия сольватированных ионов между собой возникают более или менее прочные ассоциаты сольватированных ионов противоположного знака, что обуславливает кажущееся понижение концентрации ионов в растворе, эта новая, эффективная концентрация носит название *активности ионов* в растворе. Все закономерности, выведенные для истинных растворов, включая законы Рауля, оказываются справедливыми, если вместо концентраций растворов сильных электролитов подставляются их активности.

Кроме степени диссоциации α , электролиты характеризуются величинами так называемой *константы диссоциации* (ионизации), то есть константы равновесия реакции диссоциации в растворе молекул $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$:

$$K_{\text{дисс}} = C_{A^+} \cdot C_{B^-} / C_{AB}, \text{ или } K_{\text{дисс}} = [A^+] \cdot [B^-] / [AB].$$

Слабые электролиты имеют низкие значения констант диссоциации. Совершенно особый тип растворителя представляет собой вода, это очень слабый электролит, константа ее диссоциации составляет $K_{\text{дисс}} = 1,80 \cdot 10^{-16}$ (при 22 °С). Сильные электролиты, напротив, показывают высокие значения констант диссоциации, приближающиеся к единице.

В случае слабых и сильно разбавленных электролитов действует *закон разбавления Оствальда*: $K_{\text{дисс}} = \alpha^2 \cdot C / (1 - \alpha)$.

Этот закон утверждает, что при сохранении значения константы диссоциации $K_{\text{дисс}}$ уменьшение концентрации растворенного вещества в растворе C (разбавление раствора) должно приводить к повышению степени диссоциации его молекул α . Для весьма слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$, так что оказывается справедливым такое выражение для константы диссоциации:

$$K_{\text{дисс}} \approx \alpha^2 \cdot C.$$

Количественной характеристикой типа среды в растворах является значение *водородного показателя*, представляющего собой величину

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

В нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, следовательно, $\text{pH} = 7$. Поскольку в кислотных средах концентрация ионов водорода выше, чем гидроксила, то в этих средах $\text{pH} < 7$, в основных средах — наоборот: $\text{pH} > 7$.

Гидроксильный показатель есть функция, аналогичная водородному показателю, но только в отношении ионов гидроксила: $\text{pOH} = -\lg [OH^-]$.

Растворимость S некоторого соединения представляет собой содержание (концентрацию в моль/л) молекул, подвергшихся диссоциации в растворе, и определяет концентрацию ионов в растворе. Чем выше значение S , тем в большей степени растворимо данное соединение.

Характеристикой растворимости некоторого малорастворимого электролита A_mB_n может служить *произведение растворимости* (ПР) этого соединения:

$$\text{ПР} = (m \cdot S)^m \cdot (n \cdot S)^n.$$

Для двухионного электролита АВ произведение растворимости $\text{ПР} = S^2 = [A^{n+}] \cdot [B^{n-}]$. Для трехионного малорастворимого электролита A_2B или AB_2 $\text{ПР} = S \cdot (2S)^2$. Далее – аналогично.

Способность воды к диссоциации может быть охарактеризована не только константой диссоциации $K_{\text{дисс}}$, но и так называемым *ионным произведением воды*: $k_B = [H^+] \cdot [OH^-]$. Его значение при температуре 22 °С составляет $k_B = 1,0 \cdot 10^{-14}$. В растворах, представляющих собой нейтральные среды, концентрации ионов водорода и гидроксидов равны между собой:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В кислотных средах преобладают ионы водорода, в основных – гидроксидов.

Гидролиз – это реакция обменного взаимодействия химических соединений с водой. В частности, гидролиз солей происходит в тех случаях, когда соль образована в результате реакции сильного основания и слабой кислоты или слабого основания и сильной кислоты. При гидролизе таких солей происходит изменение характера среды: в первом случае образуется основная среда ($\text{pH} > 7$), во втором – кислая ($\text{pH} < 7$).

Коллоидные системы, или *коллоидные растворы* – это системы, занимающие по степени дисперсности промежуточное положение между взвешьями и истинными растворами. В коллоидных растворах дисперсные частицы представляют собой относительно простые агрегаты очень малых размеров со степенью дисперсности $D = 10^7 - 10^9$ 1/м. Коллоидные растворы представляют собой микрогетерогенные системы, они являются квазистабильными и не склонны к расслаиванию. К коллоидным системам относятся гели, гидрозоли, аэрозоли, дым и проч. К коллоидным системам принадлежат, в частности, кровь и лимфа человека и животных, фотографические эмульсии, аэрозоли, гели, гидрозоли и др.

Поверхностное натяжение σ может быть определено, как величина удельной работы образования поверхности. Изменение поверхностной энергии есть $\Delta G^s = \sigma \Delta S$. Из этого простого соотношения следует, что чем больше удельная поверхность дисперсной фазы, то есть, чем выше степень дисперсности системы, тем выше свободная поверхностная энергия.

Агрегация – это сложный процесс, он сопровождается уменьшением удельной поверхности системы за счет увеличения размеров объединяющихся частиц ($S_{\text{уд}} = 6/d$). При этом поверхностное натяжение частиц снижается.

Абсорбция обозначает процесс проникновения частиц среды под поверхность вглубь поглощающей фазы.

Адсорбция – это самопроизвольный процесс перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Поскольку образование новой поверхности всегда связано с изменением энергии, то энергия частиц в объеме окружающей среды и на поверхности оказывается различной.

Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия и не сопровождается изменением состава адсорбируемых частиц. Поскольку энергия межмолекулярных взаимодействий на порядки величины ниже, чем для других типов связи между частицами, физически адсорбированные частицы могут быть сравнительно легко удалены с поверхности.

Химическая адсорбция, или хемосорбция, обусловлена химическим взаимодействием адсорбируемого компонента с поверхностью, поэтому она необратима.

Совокупность этих процессов, часто происходящих одновременно, объединяют иногда без конкретизации общим наименованием – *сорбция*.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом* или просто сорбентом.

Вещество, которое перераспределяется и поэтому находится в газообразной или жидкой фазе называется *адсорбатом*.

Процесс обратный адсорбции, то есть уход компонента с поверхности называется *десорбцией*.

Ионный обмен – переход ионов определенного вида с поверхности в объем окружающей среды и замещение их на поверхности иными ионами, поступающими из объема. Этот вид адсорбции осуществляется преимущественно на поверхности специально обработанных полимеров в среде жидких растворов электролитов.

Анализ термодинамических параметров и функций в применении к процессу адсорбции приводит к следующей зависимости, называемой *уравнением адсорбции Гиббса*:

$$\Gamma = - C / RT(\partial\sigma/\partial C).$$

Если с увеличением концентрации определенного компонента системы поверхностное натяжение уменьшается $(\partial\sigma/\partial C) \leq 0$, то вещество, приводящее к такому эффекту, называется *поверхностно-активным* (ПАВ).

Вещества, действующие противоположным образом, то есть когда $(\partial\sigma/\partial C) \geq 0$, называются *отрицательно поверхностно-активными* (ОПАВ).

Чаще всего ПАВ составлены из молекул, имеющих как *лиофильные*, так и *лиофобные* группы – это так называемые *дифильные* молекулы, то есть такие молекулы, одна из частей которых хорошо взаимодействует с неполярными жидкостями (лиофильная группа), а другие – плохо (лиофобная группа).

Обширна также и группа *инактивных* ОПАВ. Эта группа объединяет практически все неорганические соли. Причина того, что эти вещества повышают поверхностное натяжение, состоит в том, что ионы, входящие в состав этих соединений, как правило, сильно гидратированы, они усиливают межмолекулярное взаимодействие и как бы пытаются “утащить” молекулы фазы внутрь объема.

Процесс адсорбции паров летучих веществ на поверхности твердых тел описывается зависимостью стационарных значений гиббсовской адсорбции при фиксированной температуре от относительного давления паров адсорбируемого вещества, эта зависимость получила название *изотермы адсорбции*.

Межфазное взаимодействие, или взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы называют *адгезией*. Явление наиболее интересно, так как в результате между двумя телами обеспечивается соединение определенной, иногда весьма значительной прочности благодаря межмолекулярным и химическим связям. Иными словами, мы сталкиваемся с феноменом склеивания.

Когезия – это взаимное притяжение молекул и атомов внутри отдельной фазы.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.

Каковы значения степени дисперсности и удельной поверхности частиц коллоидного раствора (1/м) при размере частиц 100 Å?

Решение:

По определению, степень дисперсности системы есть величина, обратная размеру дисперсных частиц:

$$D = 1 / d [1 / \text{м}].$$

Выразим размер частиц в метрах:

$$d = 100 \cdot 10^{-10} = 10^{-8} \text{ м}.$$

Таким образом, степень дисперсности в данном случае:

$$D = 10^8 \text{ 1 / м}.$$

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

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{част}} / V_{\text{част}} = 6 D = 6 / d [1 / \text{м}].$$

Следовательно, для частиц в 100 Å удельная поверхность будет составлять $S_{\text{уд}} = 6 \cdot 10^8 \text{ 1 / м}.$

Пример 2.

Некоторый раствор характеризуется водородным показателем $\text{pH} = 5$. Чему равен гидроксильный показатель pOH этого раствора? Чему равны

концентрации ионов водорода и гидроксидов, каков характер среды в этом растворе?

Решение:

Соотношение концентраций ионов водорода и гидроксидов в воде и водных растворах при 22 °С определяется ионным произведением воды:

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

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

$$- \lg K_B = - \lg [H^+] - \lg [OH^-] = 14.$$

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

По условию задачи, $pH = 5$, значит, $5 + pOH = 14$.

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

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

Пример 3.

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

Решение:

Выражение для константы диссоциации согласно закону разбавления Оствальда записывается так:

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

где C есть молярная объемная концентрация раствора. Для слабых электролитов степень диссоциации молекул мала:

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

так что $K_{дисс} \approx \alpha^2 \cdot C$, отсюда: $\alpha = \sqrt{K_{дисс} / C}$.

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 $C = 0,001 = 10^{-3}$ 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:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_{\text{мол}}; [\text{H}^+] = 0,1 \cdot 0,001 = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

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

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

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 моляльности?

Решение:

Рассчитаем количество молей серной кислоты в получившемся растворе. Молярная масса серной кислоты составляет 98 г / моль, следовательно, количество вещества серной кислоты составляет:

$$\nu = 9,8 / 98 = 0,1 \text{ моль.}$$

Молярная концентрация рассчитывается как количество молей растворенного вещества, приходящееся на 1 л раствора:

в 0,5 л раствора содержится 0,1 моль,

в 1 л ————— х моль,

$$x = 0,1 \cdot 1 / 0,5 = 0,2 \text{ моль/л.}$$

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:

$$0,2 \cdot 1 / 0,5 = 0,4 \text{ моль / л, или } 0,4 \text{ н.}$$

Моляльной концентрацией называется количество молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя. Пренебрегая незначительным повышением плотности раствора, считаем ее равной 1 г / см³. 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:

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

Пример 5.

Изменяются 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 °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 A_mB_n служит произведение растворимости этого соединения: $\text{ПР} = (m \cdot S)^m \cdot (n \cdot S)^n$. Для двухионного электролита АВ произведение растворимости $\text{ПР} = S^2 = [A^{n+}] \cdot [B^{n-}]$. 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: $\text{ПР} = [A^{2+}] \cdot [B^-]^2$. Здесь $[A^+]$ и $[B^-]$ суть концентрации соответствующих ионов в растворе. Таким образом, для данного соединения $\text{Ba}(\text{OH})_2$ произведение растворимости при данной температуре будет равно:

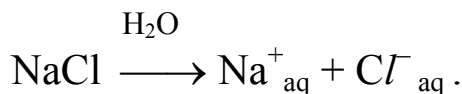
$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0,2 \cdot 0,4^2 = 0,032.$$

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 гидролиз не идет:



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 CH_3COONa образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой CH_3COOH . Следовательно, при взаимодействии соли с водой:



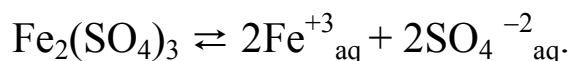
основание NaOH оказывается диссоциированным в значительно большей степени, чем кислота CH_3COOH , что обуславливает преобладание в растворе ионов гидроксидов и основной характер среды. Поскольку ионное произведение воды $K_{\text{В}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ есть величина постоянная, то содержание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

Пример 8.

Указать тип среды при гидролизе следующих солей: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2CO_3 . Записать соответствующие уравнения химических реакций.

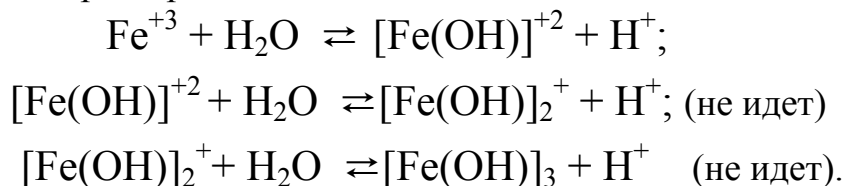
Решение:

а) Запишем уравнение диссоциации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Реакции гидролиза многоосновных кислот и многокислотных оснований протекают ступенчато.

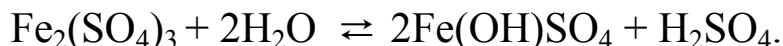
Поскольку соль – сульфат железа (III) образована сильной кислотой и слабым основанием, то он подвергается ступенчатому гидролизу, придавая раствору кислый характер:



Здесь наиболее сильной является первая ступень, которая вносит решающий вклад в характер среды. Поэтому, в уравнениях гидролиза многозарядных ионов отражают только первую ступень, пренебрегая последующими.

Поскольку происходит накопление в растворе ионов водорода, то тип среды является – кислым.

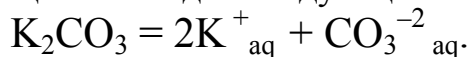
Запишем уравнение в молекулярной форме:



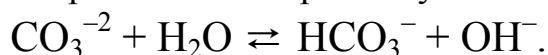
Продуктами гидролиза являются основная соль – гидроксосульфат железа и серная кислота.

б) Аналогичную процедуру сделаем относительно карбоната калия.

Уравнение диссоциации выглядит следующим образом:

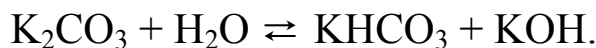


Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием идет по кислотному остатку, придавая раствору щелочную среду. Гидролиз многоосновной кислоты протекает по первой ступени:



Поскольку в результате процесса накапливаются ионы гидроксидов, то тип – щелочной.

Запишем уравнение в молекулярной форме:



Продуктами гидролиза являются кислая соль – гидрокарбонат калия и гидроксид калия.

8. Электрохимические системы

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

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

8.3. 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.

КОНСПЕКТ

8.1 Электродные потенциалы

Если металл погрузить в электролит, то положительно заряженные ионы металла, катионы, начнут переходить в жидкость. Переход ионов из металла в раствор – процесс обратимый и изотермический, в этих условиях система совершает максимальную полезную работу по переносу электрического заряда $A_{\text{эл}}$, характеризуемую изобарно-изотермическим потенциалом Гиббса ΔG :

$$-A_{\text{эл}} = \Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E,$$

где n – заряд иона; ΔE – разность потенциалов между металлом и раствором; F – число Фарадея.

Благодаря переходу катионов в раствор на поверхности металла остается равный по величине, но противоположный по знаку заряд за счет избыточных электронов, таким образом, поверхность металла становится отрицательно заряженной. Она начинает притягивать к себе катионы из раствора и удерживать их на поверхности. Катионы, находящиеся в растворе в приповерхностном слое, также теряют свободу перемещения. Так на границе металла с раствором возникает *двойной электрический слой* и появляется разность потенциалов между металлом и раствором. У поверхности соприкосновения двух растворов возникает *диффузионный потенциал* вследствие неодинаковой подвижности ионов.

Металл, погруженный в раствор, принято называть электродом. В этом случае потенциал, возникающий на нем, называется *электродным потенциалом*. Электродные потенциалы металлов зависят от типа металла, состава электролита, соотношения концентраций, точнее, *активностей* окисленной формы (ОФ) и восстановленной формы (ВФ) вещества, а также от температуры, природы растворителя, рН среды и др.

Зависимость электродного потенциала данного металла от концентрации окисленной и восстановленной форм и температуры выражается *уравнением Нернста*.

В электрохимии принято измерять электродные потенциалы металлов по отношению к некоторому *электроду сравнения*. По международному соглашению в качестве электрода сравнения, потенциал которого условно принят за нуль, применяется *стандартный водородный электрод*, в котором осуществляется контакт газообразного потока водорода с 1М раствором серной кислоты, а условной величиной, характеризующей потенциал рассматриваемого электрода, принимают *электродвижущую силу гальванического элемента* (ЭДС), составленного из определяемого электрода и стандартного водородного электрода. Эту величину называют *стандартным электродным потенциалом* данного электрода и обозначают E° . Ряд металлов, ранжированных по возрастанию значений их стандартных электродных потенциалов, называется *рядом активности*.

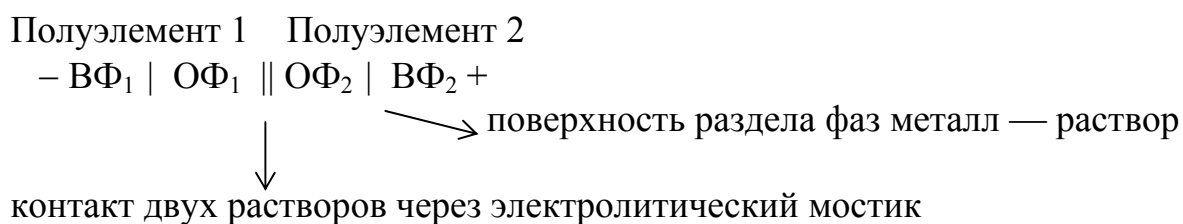
Потенциал водородного электрода, погруженного в интересующий нас раствор, может характеризовать кислотность через величину водородного показателя рН этого раствора. Потенциал такого водородного электрода согласно уравнению Нернста равен $E^\text{х}_\text{Н} = E^\circ_\text{Н} + 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+]$. Измеряя ЭДС гальванического элемента, составленного из такого электрода и стандартного водородного электрода, $\Delta E = E^\circ_\text{Н} - E^\text{х}_\text{Н}$, можно определить $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ исследуемого раствора: $\Delta E = -0,059 \text{ pH}$.

Электроды классифицируются на электроды: а) *первого рода*, б) *второго рода*; в) *окислительно-восстановительные* (иначе редокс-электроды).

8.2 Гальванические элементы

Гальванический элемент, или гальваническая ячейка, это система, состоящая из двух электродов, погруженных в растворы электролитов, растворы электрически контактируют друг с другом посредством проводящего *электролитического мостика*. Разность потенциалов возникает за счет протекания химических окислительно-восстановительных реакций на электродах.

Схема записи гальванического элемента следующая (ВФ и ОФ – окисленная и восстановленная формы вещества, соответственно):



Различают химические гальванические элементы и концентрационные гальванические элементы.

Все химические реакции можно разделить на два типа: протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ и реакции, с изменением степени окисления атомов (окислительно-восстановительные реакции).

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют два метода: электронного баланса и полуреакций.

По типу протекающих процессов обычно различают следующие окислительно-восстановительные реакции:

1. *межмолекулярные*
2. *внутримолекулярные*
3. *диспропорционирования*

Все источники электрической энергии, основанные на электрохимических процессах, можно разделить на два типа: однократного действия – гальванические элементы и многократного действия – *аккумуляторы*.

Химические источники тока – гальванические элементы классифицируются на: *элементы с жидким наполнением*; сухие элементы; аккумуляторы, наиболее распространены на практике кислотный (свинцовый) и щелочной (железо-никелевый); *топливные элементы*.

8.3 Коррозия

Окислительно-восстановительный процесс, при котором металл самопроизвольно переходит в свою окисленную форму, называется *коррозией*. Основные виды коррозии металлов: *химическая* и *электрохимическая*.

Методы борьбы с коррозией:

1. Защитные поверхностные покрытия: а) металлические анодные и катодные (Zn, Sn, Ni, Cr и др.), б) неметаллические – лак, краска, эмаль и др.
2. Создание сплавов с антикоррозионными свойствами: введение в состав стали добавок (Cu, Ni, Co).
3. Электрозащита и протекторная защита; соединение конструкций с протектором.
4. Изменение состава среды: введение в электролит веществ, замедляющих коррозию (ингибиторов).

8.4 Электролиз

Если в раствор (расплав) электролита опустить *инертные электроды* и пропускать постоянный электрический ток, то ионы будут двигаться к электродам, при этом на катоде происходит разряд положительно заряженных ионов – катионов (восстановление), а на аноде разряд отрицательных ионов – анионов, или растворение анода (окисление). Этот процесс называется *электролизом*.

Для осуществления некоторых электродных процессов необходимо, чтобы ионы подошли к электродам, адсорбировались на них, после разрядки объединились в молекулы и десорбировались. Эти процессы протекают с определенными скоростями и на их осуществление требуется затрата дополнительной энергии, т. е. необходимо повысить прикладываемое напряжение. Это дополнительное напряжение называют перенапряжением.

Чтобы определить, какой из возможных процессов действительно будет иметь место, нужно руководствоваться правилами для восстановительного процесса, протекающего на катоде. Характер реакций при электролизе водных растворов электролитов, протекающих на аноде, зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества, из которого сделан анод. Различают растворимые (*активные*) и нерастворимые (*инертные*) аноды.

Количественное описание процессов, протекающих при электролизе, дано в 30-х годах XIX в. английским физиком и химиком М. Фарадеем (*законы Фарадея*).

При электролизе через каждый электрод проходят одинаковые количества электричества, при этом каждый вид ионов переносит неодинаковые доли электричества ввиду различия абсолютных скоростей ионов, а также ионных электропроводностей (*подвижностей*) ионов.

Вследствие перемещения ионов под влиянием поля и разряда на электродах происходит изменение количества электролита у обоих электродов. По этому изменению можно найти числа переноса. Сумма *чисел переноса* ионов составляет $t_+ + t_- = 1$.

Электролиз водных растворов и расплавов электролитов имеет широкое применение в промышленности.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Двойной электрический слой – результат распределения катионов металла в пространстве, прилежающем к поверхности электрода, обеспечивающем компенсацию разности потенциалов на поверхности металла и в растворе электролита. Это распределение состоит из двух слоев катионов (адсорбционный и диффузионный слой). Разность потенциалов включает в себя падение потенциала в слое адсорбированных на поверхности ионов (φ_a) и падение потенциала в растворе, в диффузионном слое (φ_d): $\varphi = \varphi_a + \varphi_d$. Двойной электрический слой можно представить себе в виде плоского конденсатора, отрицательная обкладка которого – это поверхность металла, а положительная – раствор, содержащий положительно заряженные ионы металла.

Диффузионный потенциал возникает у поверхности соприкосновения двух растворов вследствие неодинаковой подвижности ионов. Его величину можно свести к весьма малому значению, если соединить растворы при помощи мостика, наполненного концентрированным раствором электролита, у которого подвижности катиона и аниона возможно близки, как, например, у KCl или NH_4NO_3 (последний применяют, если электродные растворы содержат ионы серебра).

Электродный потенциал – это электрический потенциал, возникающий на электроде при погружении его в раствор электролита.

Активность – эффективная концентрация ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах. Активность иона a (моль/л) связана с молярной концентрацией в растворе с соотношением: $a = f c$, где f – коэффициент активности иона.

Анод – отрицательный электрод, на котором происходит окисление:



Катод – электрод, на котором происходит восстановление. Катод – положительный электрод, например, восстановление на катоде:



Окислением называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Например: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$. При окислении степень окисления повышается.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Например: $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$. При восстановлении степень окисления понижается.

Окислитель – это вещество, содержащее элемент, который принимает электроны, при этом степень окисления этого элемента понижается. В результате реакции окислитель восстанавливается.

Восстановитель – вещество, содержащее элемент, который отдает электроны, при этом степень окисления этого элемента повышается. В результате реакции восстановитель окисляется.

Электроды первого рода – электроды, обратимые относительно катиона или относительно аниона. Примером электрода первого рода, обратимого относительно катиона, может служить металл, погруженный в раствор, содержащий ионы того же металла, например, $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$, $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$. Эти электроды обратимо обменивают катионы $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}$, где n — число теряемых (или приобретаемых) электронов. К ним же относится и водородный электрод. К электродам первого рода, обратимым относительно аниона, относятся галогенные электроды, кислородный и серный, которые обратимо обменивают анионы, например, хлорный электрод $(\text{Pt})\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$, у которого протекает электродная реакция: $1/2\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$. Уравнение для расчета электродных потенциалов таких электродов имеет вид:

$$E = E^\circ + (0,059/n) \cdot \lg(a_{n-}).$$

Электроды второго рода – электроды, обратимые относительно и катиона и аниона. Электродом второго рода называется металлический электрод, погруженный в раствор трудно растворимого соединения этого металла (соль, оксид) и хорошо растворимого электролита с одноименным анионом. Примерами служат хлорсеребряный электрод $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{KCl}$, каломелевый электрод $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$ и др.

Окислительно-восстановительными электродами называют электроды из инертного металла, погруженные в раствор, содержащий одновременно как окисленную, так и восстановленную формы, например ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} или Sn^{2+} и Sn^{4+} .

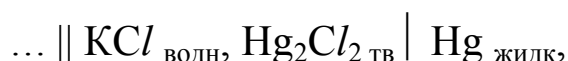
Электрод сравнения – это электрод, применяемый для определения потенциала других электродов, например, каломелевый и хлорсеребряный электроды.

Стандартный электродный потенциал E° – электродный потенциал, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду при стандартных условиях: концентрация ионов металла равна 1 моль/л при 298К, для газообразных веществ $P = 1,033 \cdot 10^5$ Па. Например, $E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34$ В.

Катионы можно расположить в ряд по относительной способности к разряду на катоде. Анионы также можно расположить в ряд по относительной способности к разряду на аноде. Эти последовательности называют *рядами активности* (электрохимическими рядами напряжений) металлов и неметаллов.

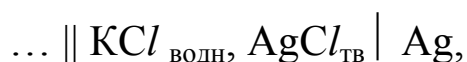
Стандартный водородный электрод – это электрод, схема которого выглядит таким образом: $\dots || \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{водн}} | \text{H}_{2\text{газ}} | \text{Pt}$. Он представляет собой платиновый электрод, погруженный в раствор 2н. серной кислоты (коэффициент активности $f = 0,5$, активность $a = 1$), причем через раствор у самой поверхности электрода пропускается газообразный водород. Этот электрод стандартный электрода сравнения водородный электрод выбран в качестве при электрохимических измерениях. Условились, что потенциал стандартного водородного электрода в стандартных условиях равен $E^\circ_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0$. Это обратимый электрод, он функционирует как анод: $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{г}) | \text{H}^+_{\text{водн}} || \dots$ или как катод: $\dots || \text{H}^+_{\text{водн}} | \text{H}_{2\text{газ}} | \text{Pt}$.

Каломелевый электрод – электрод на основе ртути:



он применяется при электрохимических измерениях в качестве стандартного электрода сравнения, он более удобен для работы, чем водородный электрод.

Хлорсеребряный электрод – электрод на основе серебра:



он применяется при электрохимических измерениях в качестве стандартного электрода сравнения, он более удобен для работы, чем водородный электрод.

Уравнение Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad \text{или} \quad E = E^\circ + \frac{2,3 RT}{nF} \lg \frac{c_1}{c_2},$$

где E° – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – число молей электронов, передаваемых в элементарном процессе переноса заряда; F – число Фарадея; (c_1 и c_2 – концентрации окисленной и восстановленной форм реагентов; a_1 и a_2 – активности окисленной и восстановленной форм реагентов).

Для 298 К (25°C) после подстановки значений постоянных величин, уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}.$$

Гальванический элемент – это система, состоящая из двух электродов, погруженных в растворы электролитов, между которыми устанавливают контакт с помощью электролитического мостика. Разность потенциалов возникает за счет протекания химических окислительно-восстановительных реакций на электродах.

Химический гальванический элемент – это элемент, у которого ЭДС возникает вследствие различной природы электродных растворов и электродов.

Электролитический мостик (солевой мостик, электролитический ключ, электрохимический мостик) – пористая перегородка или сифонная трубка, наполненная насыщенным раствором хлористого калия или азотнокислого аммония (натрия). Электролитический мостик обеспечивает электрическую проводимость между электродными растворами, но препятствуют их взаимной диффузии, обеспечивая электронейтральность растворов.

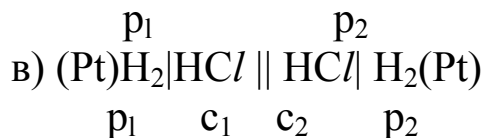
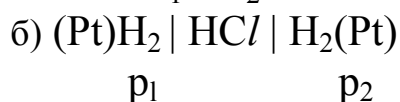
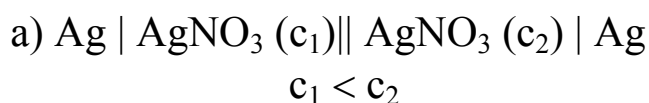
Электродвижущая сила гальванического элемента, ЭДС, равна разности потенциалов двух соединенных между собой электродов при изотермическом и обратимом процессе, в котором работа получается наибольшей, в таком случае свободная энергия реакции максимально превращается в электрическую работу. Условились, что ЭДС гальванического элемента рассчитывается как: $\Delta E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$.

В химическом гальваническом элементе без переноса (например, $(\text{Pt})\text{H}_2 \parallel \text{HCl}, \text{AgCl} \mid \text{Ag}$) диффузионный потенциал отсутствует, так как в нем нет поверхности соприкосновения двух растворов. Один – хлорсеребряный – электрод обратим относительно аниона, а другой – водородный – относительно катиона в одном и том же растворе. Соединив два подобных элемента, получаем концентрационную цепь без переноса:



Концентрационный гальванический элемент – это элемент, у которого ЭДС возникает вследствие: а) различных активностей электродных растворов; б) различных активностей вещества электродов и в) того и другого вместе.

Примеры концентрационных элементов:



ЭДС концентрационных элементов зависит только от отношения активностей (предполагается, что значением диффузионного потенциала можно пренебречь):

$$E = (0,059/n) \cdot \lg(a_{c2}/a_{c1})$$

Элементы с жидким наполнением например, гальванический элемент цинк-медь (элемент Даниэля – Якоби).

Топливные элементы преобразуют химическую энергию окислительно-восстановительных реакций горения топлива в электрическую энергию. В качестве окисляющихся веществ можно применять обычное топливо — уголь, кокс, природные и искусственные горючие газы, в качестве окислителя — кислород или воздух.

Аккумуляторы — гальванические элементы многоразового и обратимого действия, они способны превращать накопленную химическую энергию в электрическую (разрядка), а электрическую (после пропускания через них электрического тока от внешнего источника тока, т.е. после перезарядки) — в химическую.

Окислительно-восстановительные реакции — реакции, идущие с изменением степени окисления атомов.

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения материалов под действием окружающей среды.

Химическая коррозия обусловлена взаимодействием металлов с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока.

Электрохимическая коррозия осуществляется за счет электрохимических реакций, происходящих на поверхности металла, находящегося в контакте с раствором электролита

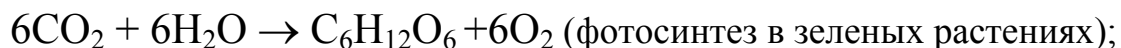
Реакциями диспропорционирования называются реакции самоокисления — самовосстановления, при которых степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается. Примером процесса подобного рода может служить реакция взаимодействия хлора со щелочью:



В этой реакции хлор выступает и как окислитель, и как восстановитель.

Межмолекулярные реакции — реакции, в которых степени окисления изменяют атомы разных молекул:

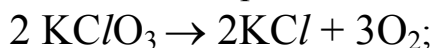
а) окислитель и восстановитель — атомы разных элементов:



б) окислитель и восстановитель — атомы одного элемента (реакции конмутации или контр-диспропорционирования, в которых атомы одного элемента в двух разных степенях окисления принимают одинаковую степень окисления в продуктах реакции): $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}.$

Внутримолекулярные реакции, реакции, в которых изменяют степени окисления атомы, входящие в состав одной молекулы:

а) окислитель и восстановитель — атомы разных элементов:



б) окислитель и восстановитель — атомы одного элемента:

– реакции дисмутации или *диспропорционирования*, в которых атомы одного и того же элемента, имеющие исходно одинаковую степень окисления, в ходе реакции и повышают, и понижают: $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$;

– реакции конмутации: $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$.

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Согласно *закону Фарадея*, для любого данного электродного процесса количество превращенного вещества пропорционально количеству прошедшего через электролизер электричества ($Q = I \cdot \tau$) и эквивалентной массе этого вещества:

$$m = \mathcal{E} \cdot I \cdot \tau / F,$$

где m – количество выделившегося вещества, г; \mathcal{E} – эквивалентная масса вещества, г/моль; τ – продолжительность электролиза, с; I – сила тока, А; F – число Фарадея.

Электрохимический эквивалент вещества определяется как $\mathcal{E}_\nu = \mathcal{E} / F$, где \mathcal{E} – эквивалентная масса вещества, F – число Фарадея.

Число Фарадея – это количество электричества, которое должно пройти через раствор (расплав) электролита, для того чтобы на электроде выделился из раствора 1 эквивалент вещества. Значение числа Фарадея $F = 96\,485,3$ Кл/моль.

Инертные аноды – аноды, материал которых не подвергается окислению. Нерастворимые аноды изготавливаются из угля, графита, платины, золота и иридия. К лучшим материалам для нерастворимых анодов относятся специальные сорта графита, двуокись свинца, магнетит, композиции на основе тантала и титана.

Активные аноды – аноды, материал которых может окисляться в процессе электролиза. Растворимые аноды изготавливаются из металлов: меди, серебра, цинка и др.

Абсолютная скорость ионов – скорость движения ионов в конкретном электролизере.

Подвижность ионов – скорость, достигаемая ионами в поле напряженностью 1 В/см. Ионные электропроводности (подвижности) – получают умножением абсолютных скоростей ионов v_+ и v_- на число Фарадея: для катиона $\lambda_+ = v_+ \cdot F$, для аниона $\lambda_- = v_- \cdot F$.

Числом переноса t называется доля электричества, переносимая катионами или анионами. Его можно выразить через отношение абсолютной скорости иона к сумме абсолютных скоростей обоих ионов или соответственно через отношение ионных электропроводностей:

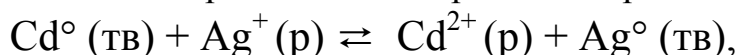
$$v_+ \quad \lambda_+ \quad v_- \quad \lambda_-$$

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.

Вычислить ЭДС соответствующего гальванического элемента, константу равновесия окислительно-восстановительной реакции 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 $E_1^0 = -0,40 \text{ В}$.

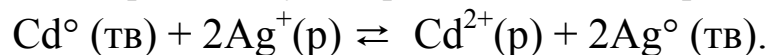
$$E_1 = -0,40 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,49 \text{ В};$$

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

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Ag}^+}$$

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

Поскольку $E_1 < E_2$, реакция будет протекать слева направо, то есть



Запишем схему гальванического элемента:



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

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

ЭДС такого элемента будет равна:

$$\Delta E = E_2 - E_1,$$

$$\Delta E = 0,56 - (-0,49) = 1,05 \text{ В}.$$

Для вычисления константы равновесия вспомним связь между стандартной ЭДС и стандартной энергией Гиббса: $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E$.

С другой стороны, ΔG связана с константой равновесия K_p уравнением

$$\Delta G = -2,3 RT \lg K_p.$$

Для 25 °С (298 К) последнее уравнение после подстановки в него значений R (8,31 Дж/моль·К) и F (96485 Кл/экв) преобразуется к такому виду ($\Delta E = E_2 - E_1$):

$$\lg K_p = \frac{n \cdot \Delta E}{0,059};$$

$$\lg K = \frac{2 \cdot (0,8 - (-0,4))}{0,059} = \frac{2 \cdot 1,2}{0,059} = 35,6.$$

Отсюда $K_p = 10^{35,6}$.

Из этого следует, что реакция между кадмием и ионами серебра практически полностью протекает в сторону продуктов реакции.

Пример 2.

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

Решение:

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

Тогда $\mathcal{E} = (m \cdot F) / I \cdot \tau$; $\mathcal{E} = (2,77 \cdot 96485) / (2,5 \cdot 30 \cdot 60) = 59,4$ 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:

Запишем 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 $E^{\circ}_{\text{Ni}|\text{Ni}^{++}}$, получаем $E^{\circ}_{\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}} < E^{\circ}_{\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}}$. 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 быстрее 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 больше вероятность протекания коррозии.

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

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

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}; \quad \Delta E^{\circ} = -0,44 - (-0,76) = 0,32 \text{ В};$$

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cr}|\text{Cr}^{3+}} - E^{\circ}_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}; \quad \Delta E^{\circ} = -0,74 - (-0,76) = 0,02 \text{ В}.$$

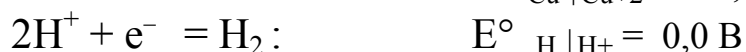
Поэтому в контакте с платиной коррозия цинка протекает быстрее.

Пример 5.

Какое вещество выделяется у катода и анода при электролизе водного раствора смеси солей: CuSO_4 ; NaNO_3 ; K_2SO_4 . Концентрация всех солей в растворе одинаковы.

Решение:

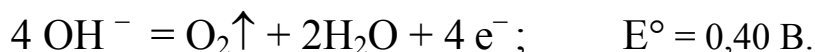
Если система, в которой проводят электролиз, содержит различные окислители, то на катоде будет восстанавливаться наиболее активный из них, то есть окисленная форма той электрохимической системы, которой отвечает наибольшее значение электродного потенциала.



Поскольку $E^{\circ}_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}$ обладает наибольшим значением электродного потенциала, то именно медь будет выделяться на катоде.

Аналогично, если в системе имеется несколько восстановителей, на аноде будет окисляться наиболее активный из них, т.е. восстановленная форма той электрохимической системы, которая характеризуется наименьшим значением электродного потенциала (см. Приложение 4).

При электролизе водных растворов нитратов, сульфатов на инертном электролизе происходит окисление гидроксид-ионов с образованием кислорода:

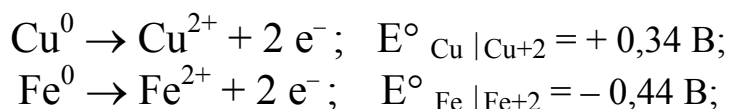


Пример 6.

Что произойдет, если в раствор медного купороса CuSO_4 опустить кусок железа?

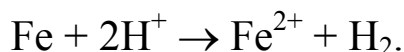
Решение:

Запишем электродные полуреакции:

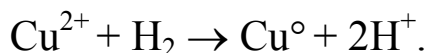


т.к. $E^\circ_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} > E^\circ_{\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}}$, то наиболее предпочтительна первая полуреакция.

Действительно, отрицательное значение стандартного электродного потенциала $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}$ означает, что железо должно окисляться катионами водорода сильнее, чем медь:



$E^\circ_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ В}$ показывает, что водород легче окисляется:



Суммируя реакции, получаем: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$. Следовательно, полная реакция окисления железа самопроизвольно протекает в указанном направлении, т.е. на поверхности железа осаждается слой металлической меди.

Пример 7

Рассчитайте электрохимический эквивалент кадмия.

Решение:

Электрохимический эквивалент металла рассчитывается по следующей формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{M}{n \cdot F},$$

где M – молярная масса элемента; n – валентность; F – число Фарадея.

Подставляем известные данные в формулу:

$$\Xi = \frac{112,41 \text{ г/моль}}{2 \cdot 96485 \text{ Кл/моль}} = 5,83 \cdot 10^{-4} \text{ г/Кл} = 0,583 \text{ мг/Кл.}$$

Пример 8.

Вычислить число переноса аниона Cl^- в бесконечно разбавленном растворе $NaCl$ при 25 °С, если известны подвижности катиона и аниона в этом растворе: $\lambda_{Na^+} = 50,1 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}$; $\lambda_{Cl^-} = 76,35 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}$.

Решение:

При электролизе через каждый электрод проходят одинаковые количества электричества, но каждый вид ионов переносит неодинаковые доли электричества ввиду различия скоростей ионов.

Число переноса t можно выразить через отношение абсолютной скорости иона к сумме абсолютных скоростей обоих ионов или соответственно через отношение ионных электропроводностей, например:

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

Подставляем известные данные в формулу:

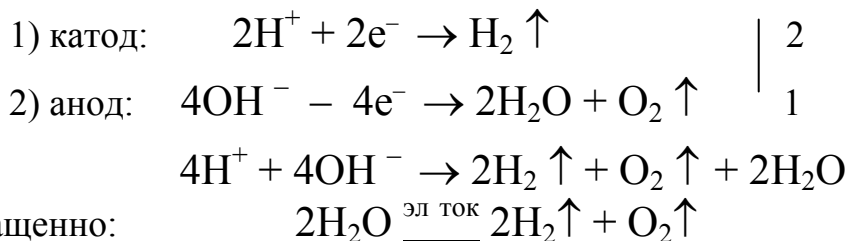
$$t_- = \frac{76,35 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}}{76,35 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} + 50, \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}} = 0,60$$

Пример 9.

Составить схемы электролиза водных растворов: а) гидроксида калия; б) сульфата меди.

Решение:

а) Электролиз раствора гидроксида калия сводится к электролизу воды, т.к. на катоде вместо катиона активного металла восстанавливаются ионы водорода (смотри таблицу стандартных электродных потенциалов металлов), а на аноде разряжаются гидроксид-ионы:



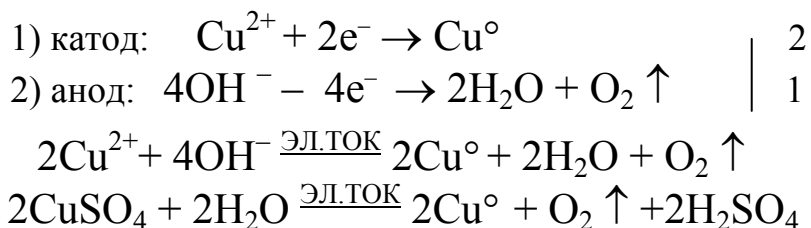
б) В водном растворе сульфат меди диссоциирует на ионы:



На катоде идет восстановление катиона металла, так как

$$E^\circ_{Cu|Cu^{2+}} = +0,34 \text{ В} > E^\circ_{H^+|Pt, H_2} = 0 \text{ В.}$$

На аноде вместо иона кислородсодержащей кислоты происходит окисление гидроксид-ионов с образованием кислорода:

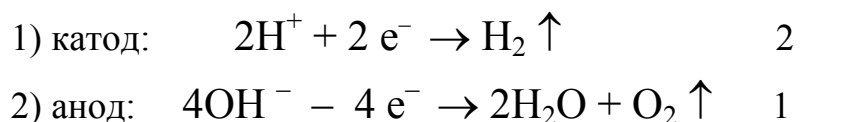


Пример 10.

При электролизе 0,5 л раствора гидроксида натрия с массовой долей $n_1 = 4\%$ (плотность $1,04 \text{ г/см}^3$) концентрация щелочи возросла до $n_2 = 5,2\%$. Определите объем газа (н.у.), который выделится на нерастворимом аноде в процессе электролиза.

Решение:

При электролизе раствора NaOH происходит разложение воды, так как на катоде вместо катиона активного металла разряжаются молекулы воды (см. Приложение 3), а на аноде – гидроксид-ионы:



Это приводит к увеличению концентрации щелочи.

Масса раствора до электролиза была:

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho(\text{р-ра}) = 500 \text{ мл} \cdot 1,04 \text{ г/см}^3 = 520 \text{ г}.$$

Масса NaOH в растворе:

$$\begin{aligned}
 m(\text{NaOH}) &= m(\text{р-ра}) \cdot n_1 \\
 m(\text{NaOH}) &= 520 \cdot 0,04 = 20,8 \text{ г}
 \end{aligned}$$

Масса раствора после электролиза:

$$\begin{aligned}
 m(\text{р-ра}) &= m(\text{NaOH}) / n_2 \\
 m(\text{р-ра}) &= 20,8 : 0,052 = 400 \text{ г}
 \end{aligned}$$

Масса воды, разложившейся при электролизе:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 520 - 400 = 120 \text{ г}; \quad v(\text{H}_2\text{O}) = 120 : 18 = 6,67 \text{ моль}$$

Согласно уравнению реакции электролиза:

$$v(\text{O}_2) = 1/2 v(\text{H}_2\text{O}) = 6,67 : 2 = 3,33 \text{ моль}$$

Объем кислорода, который выделяется на аноде, равен:

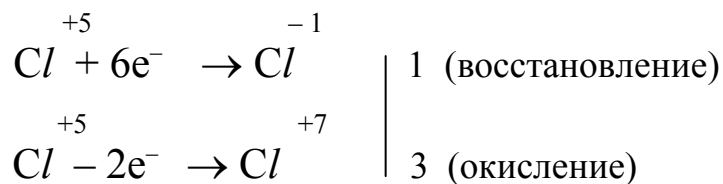
$$V(\text{O}_2) = 3,33 \cdot 22,4 = 74,6 \text{ л}.$$

Пример 11.

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 уравнении: $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$.

Подсчитаем сумму коэффициентов в правой части: $3 + 1 = 4$.

Пример 12.

Рассчитайте массу вещества, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 3 А в течение 10 мин через водный раствор хлорида меди.

Решение:

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

Вещество, выделяемое на катоде – медь, а эквивалентная масса меди:

$$\mathcal{E} = M / n_{\text{вал}} = 64/2 = 32 \text{ г/моль.}$$

Тогда искомая масса $m = (32 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 60) / (96485) = 0,6 \text{ г/моль.}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник, краткий конспект и другой учебный материал по курсу химии, www.de.ifmo.ru – ЦДО СПб ГУИТМО, 2006 г.
 2. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Указания по самоподготовке к компьютерному тестированию по курсу химии для студентов приборостроительных специальностей. – СПбГУИТМО, 2004 г.
 3. Новиков А.Ф., Успенская М.В. и др. Лабораторный практикум по курсу химии, ч. I, II. – СПб.ГИТМО(ТУ). 2002, 2004 гг.
 4. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Примеры, задачи и упражнения по курсу химии. – СПбГУИТМО, 2006 г.
 5. Новиков А.Ф., Попков О.С. и др. Пособие по самостоятельному изучению разделов курса «Химия» для студентов инженерных специальностей (Конденсированное состояние вещества. Протекание химических процессов). Учебное пособие. – ЛИТМО, 1989 г.
 6. Мешковский И.К., Попков О.С. Строение вещества. Учебное пособие. – СПбГИТМО(ТУ). 2000 г.
 7. Успенская М.В. Пособие по самостоятельному изучению раздела «Фотохимия» по курсу «Общая химия» для студентов инженерных специальностей. Учебное пособие. – СПбГИТМО(ТУ). 1999 г.
-
8. Угай Я.А. Общая химия. – Л.: Химия, 1986 и след. гг.
 9. Карапетьянц М.Х., Дракин А.П. Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1989 и след. гг.
 10. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – СПб.: Химия, 2000 и след. гг.
 11. Ахметов Л.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2003 и след. гг.
 12. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1986 и след. гг.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Важнейшие физико-химические постоянные

Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ $6,02 \cdot 10^{26} \text{ а.е.м.} = 1 \text{ кг}$
Молярный объем идеального газа	22,4 л/моль
Заряд электрона	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса электрона	$9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса протона	$1,673 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Универсальная газовая постоянная	8,316 Дж/(моль · К)
Постоянная Больцмана	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Постоянная Планка	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Фарадея	96 485,3 Кл/моль
Скорость света	$2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Число Авогадро	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Радиус первой боровской орбиты	$5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м}$
Постоянная Ридберга (по волновому числу)	$1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
Постоянная Ридберга (по энергии)	$1,313 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль} =$ $= 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 13,62 \text{ эВ}$

Некоторые важные соотношения

$0 \text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ К};$	$25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298,15 \text{ К}$
RT (при 298,15 К)	$= 2,48 \text{ кДж/моль}$
$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$	$= 96,486 \text{ кДж/моль} = 8065,5 \text{ см}^{-1}$
1 кал	$= 4,184 \text{ Дж}$
1 Дебай	$= 3,335 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$
1000 см^{-1}	$= 1,986 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 11,96 \text{ кДж/моль} = 0,124 \text{ эВ}$
1 атм	$= 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм. рт. ст.}$
1 мм. рт. ст.	$= 133,3 \text{ Па}$
1 Дж	$= 10^7 \text{ эрг}$
1 \AA	$= 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$

Стандартные энтальпии образования $\Delta H^\circ_{298,f}$ (кДж/моль) и энтропии S°_{298} (Дж/К·моль) некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^\circ_{298,f}$	S°_{298}	Вещество	$\Delta H^\circ_{298,f}$	S°_{298}
Na ₂ O (т)	– 416,0	72,8	Zn(OH) ₂ (т)	– 642,5	96,6
K ₂ O(т)	– 363,2		HNO ₃ (г)	– 133,9	266,3
CuO(т)	–162,0	43,5	HNO ₃ (ж)	– 173,3	155,7
Cu ₂ O(т)	–173,2	100,9	NaNO ₂ (т)	– 359,6	
MgO(т)	– 601,7	26,8	NaNO ₃ (т)	– 466,9	116,4
CaO(т)	– 635,5	39,7	KNO ₂ (т)	– 370,5	
SrO(т)	– 592,2	54,4	KNO ₃ (т)	– 492,9	133,0
BaO(т)	– 553,6	70,3	H ₂ SO ₄ (ж)	– 811,7	
Al ₂ O ₃ (т)	–1635	51,0	Na ₂ SO ₃ (т)	– 1090,9	146,1
CO ₂ (г)	– 393,5	213,6	Na ₂ SO ₄ (т)	– 1385,1	149,6
CO(г)	– 110,5	197,4	K ₂ SO ₃ (т)	– 1117,2	
SiO ₂ (т)	– 905,4	43,2	K ₂ SO ₄ (т)	– 1434,4	
ZnO(т)	– 348,1	43,9	BaSO ₄ (т)	– 1465,9	132,3
NO(г)	90,4	210,4	CaSO ₄ (т)	– 1424,4	108,4
NO ₂ (г)	33,9	240,4	NaF(т)	– 569,3	58,6
N ₂ O ₄ (г)	9,7	304,4	KF(т)	– 562,8	66,6
SO ₂ (г)	– 296,5	248,1	NaCl(т)	– 411,2	72,4
SO ₃ (г)	– 395,2	256,2	KCl(т)	– 436,1	82,7
H ₂ O(г)	– 241,8	188,7	HF(г)	– 268,7	173,5
H ₂ O (ж)	– 285,8	69,9	HCl (г)	– 92,3	186,7
H ₂ O (т)	– 291,8		HBr(г)	– 36,2	198,4
Cl ₂ O(г)	75,7		HI(г)	25,9	206,3

$ClO_2(г)$	104,6		$H_2S(г)$	– 20,1	205,6
$Cl_2O_7(г)$	271,9		$NH_3(г)$	– 46,2	192,5
$Cl_2O_7(ж)$	320,9		$NH_4Cl(т)$	– 315,5	94,5
$FeO(т)$	– 263,8	60,8	$CH_4(г)$	– 74,9	186,2
$Fe_2O_3(т)$	– 821,4	87,5	$C_2H_2(г)$	226,9	200,9
$Fe_3O_4(т)$	– 1117,7		$C_2H_4(г)$	52,3	219,6
$NaOH(т)$	– 426,9		$H(г)$	218,0	114,6
$KOH(т)$	– 426,0		$H_2(г)$	0,0	130,6
$Fe(OH)_2(т)$	– 568,5		$O(г)$	247,6	38,5
$Fe(OH)_3(т)$	– 824,6		$O_2(г)$	0,0	205,0

Стандартные электродные потенциалы металлов					
Восст.	Окисл.	$E_o, \text{В}$	Восст.	Окисл.	$E_o, \text{В}$
Li	Li^+	– 3.04	Ta	Ta^{++}	– 1.00
K	K^+	– 2.92	V	V^{++}	– 0.88
Rb	Rb^+	– 2.92	Zn	Zn^{++}	– 0.76
Cs	Cs^+	– 2.92	Cr	Cr^{+++}	– 0.74
Ba	Ba^{++}	– 2.90	Ga	Ga^{+++}	– 0.52
Sr	Sr^{++}	– 2.89	Fe	Fe^{++}	– 0.44
Ca	Ca^{++}	– 2.87	Cd	Cd^{++}	– 0.40
Na	Na^+	– 2.71	In	In^{+++}	– 0.34
La	La^{+++}	– 2.52	Co	Co^{++}	– 0.28
Ce	Ce^{+++}	– 2.48	Ni	Ni^{++}	– 0.25
Nd	Nd^{++}	– 2.44	Mo	Mo^{+++}	– 0.20
Sm	Sm^{+++}	– 2.41	Sn	Sn^{++}	– 0.14
Gd	Gd^{+++}	– 2.40	Pb	Pb^{++}	– 0.13
Y	Y^{+++}	– 2.37	H_2	2H^+	0.00
Mg	Mg^{++}	– 2.34	Sb	Sb^{+++}	+ 0.20
Lu	Lu^{+++}	– 2.31	Bi	Bi^{+++}	+ 0.23
Sc	Sc^{+++}	– 2.08	Ge	Ge^{++}	+ 0.25
Be	Be^{++}	– 1.85	Cu	Cu^{++}	+ 0.34
Hf	Hf^{++++}	– 1.70	2Hg	$(2\text{Hg})^{++}$	+ 0.79
Al	Al^{+++}	– 1.70	Ag	Ag^+	+ 0.80
Ti	Ti^{++}	– 1.63	Hg	Hg^{++}	+ 0.86
Zr	Zr^{++}	– 1.53	Pt	Pt^{++}	+ 1.20
Nb	Nb^{++}	– 1.10	Au	Au^{+++}	+ 1.50
Mn	Mn^{++}	– 1.05			

Стандартные электродные потенциалы неметаллов

Окисл. форма	Восстан. форма	Реакция	$E^0, \text{В}$
Se	H_2Se	$\text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	- 0,40
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
H^+	$\text{H}_2(\text{г})$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	0,0
SO_4^{-2}	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
O_2	OH^-	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$	+ 0,40
MnO_4^-	MnO_4^{-2}	$\text{MnO}_4^{-2} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \bar{e}$	+ 0,56
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
ClO_3^-	Cl^-	$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 6\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,62
I_2	2I^-	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$	+ 0,62
O_2	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+$	+ 0,68
NO_3^-	NO_2	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \bar{e} + 2\text{H}^+$	+ 0,81
NO_3^-	NH_4^+	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+$	+0,87
NO_3^-	NO	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+$	+ 0,96
NO_2^-	NO	$\text{NO}_2^- + \bar{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,99
Br_2	2Br^-	$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\bar{e}$	+ 1,07
IO_3^-	I_2	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e}$	+ 1,19
O_2	H_2O	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$	+ 1,23
$\text{MnO}_2(\text{т})$	Mn^{+2}	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\bar{e} + 4\text{H}^+$	+ 1,28
HBrO	Br^-	$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\bar{e}$	+ 1,34
Cl_2	2Cl^-	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\bar{e}$	+ 1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	2Cr^{+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
ClO_4^-	Cl^-	$\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 8\bar{e} + 8\text{H}^+$	+ 1,38
2ClO_4^-	Cl_2	$2\text{ClO}_4^- + 14\bar{e} + 16\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	+ 1,39

ClO_3^-	Cl^-	$Cl^- + 3 H_2O \rightarrow ClO_3^- + 6 \bar{e} + 6H^+$	+ 1,45
$2 ClO_3^-$	Cl_2	$2 ClO_3^- + 10 \bar{e} + 12H^+ \rightarrow Cl_2 + 6 H_2O$	+ 1,47
$HClO$	Cl^-	$HClO + H^+ + 2 \bar{e} \rightarrow Cl^- + H_2O$	+ 1,49
MnO_4^-	Mn^{+2}	$Mn^{+2} + 4 H_2O \rightarrow MnO_4^- + 5 \bar{e} + 8H^+$	+ 1,52
PbO_2	$PbSO_4$	$PbSO_4 + H_2O \rightarrow 2 PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{-2}$	+ 1,69
H_2O_2	H_2O	$2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2 \bar{e} + 2H^+$	+ 1,77
$S_2O_8^{-2}$	SO_4^{-2}	$SO_4^{-2} \rightarrow S_2O_8^{-2} + 2 \bar{e}$	+ 2,01
F_2	$2F^-$	$2F^- \rightarrow F_2 + 2 \bar{e}$	+2,85



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

КАФЕДРА ФИЗИКИ И ТЕХНИКИ ОПТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ (КАФЕДРА ХИМИИ)

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 тогда кафедру известный русский ученый-химик 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, О.С. Попков и Ю.П. Тарлаков из ЛТИ им. Ленсовета, А.Ф. Новиков из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, затем В.И. Земский, а позднее В.Ф. Пашин – из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Заведующим кафедрой был избран И.К. Мешковский. В те годы на кафедре была предложена и реализована новая учебная программа по курсу “Химия”, которая базировалась на новейших достижениях науки и методики преподавания. На кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

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 общеобразовательной химической подготовкой студентов всех специальностей университета, кафедра, получившая наименование “Физика и техника оптической связи”, готовит специалистов в области систем и элементов оптической связи, технологии оптического волокна, волоконных световодов и жгутов, фотонных сенсоров.

Благодаря работам заведующего кафедрой, академика Российской Академии инженерных наук профессора И.К. Мешковского, профессора В.И. Земского, профессора, члена Американского химического общества А.Ф. Новикова возникла научная школа в области фотоники дисперсных и нелинейных сред. Созданы новые нанокпозиционные оптические материалы на основе пористого 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 химических сенсоров. Доцентом Г.Б. Дейнекой выполнены работы высокого уровня по компьютерному моделированию физических и химических процессов. Кафедра осуществляет научные разработки совместно со многими зарубежными фирмами и университетами.

В настоящее время на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивается научно-техническое направление в области физики и химии сорбирующих полимерных материалов и нанокпозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по новой специальности «Приборы и процессы нефтепереработки и ТЭК». За годы своего существования кафедра подготовила около 200 инженеров, многие из них стали специалистами высокого класса и руководителями научных и производственных предприятий и подразделений.

Александр Федорович Новиков,
Майя Валерьевна Успенская

Методические указания к компьютерному тестированию по курсу химии

Учебное пособие

В авторской редакции

Компьютерная верстка

М.В. Успенская

Дизайн

М.В. Успенская

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий, механики и оптики

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати:

Заказ № 2128

Тираж 800 экз.

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

