

СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ОБЩАЯ ХИМИЯ



Н. А. Щеголихина
Л. В. Минаевская



E.LANBOOK.COM

**Н. А. ЩЕГОЛИХИНА,
Л. В. МИНАЕВСКАЯ**

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебник



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2021

УДК 54
ББК 24.1я723

Щ 34 Щеголихина Н. А. Общая химия : учебник для СПО /
Н. А. Щеголихина, Л. В. Минаевская. — Санкт-Петербург :
Лань, 2021. — 164 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-6897-3

Учебник состоит из шести глав, в которых рассмотрены основные теоретические разделы курса общей химии, представленные в виде следующих блоков: атомно-молекулярное учение; строение вещества; закономерности протекания процессов; растворы; электрохимические процессы. Каждый раздел блока сопровождается примерами решения типовых заданий, а также содержит индивидуальные задания и контрольные вопросы для самостоятельной подготовки. Приведен список рекомендуемой литературы и справочные данные в виде приложения.

Данный учебник по курсу дисциплины «Общая химия» предназначен для учащихся всех форм обучения, изучающих общую химию и специализирующихся в области естественнонаучных и инженерных дисциплин. Содержание учебника соответствует действующим образовательным стандартам среднего профессионального образования и методическим требованиям, предъявляемым к учебным изданиям.

УДК 54
ББК 24.1я723

Рецензенты:

О. Д. НОВИКОВА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г. Б. Елякова ДВО РАН;

Н. В. ПЕТРОЧЕНКОВА — кандидат химических наук, доцент кафедры химии и экологии Морского государственного университета им. адмирала Г. И. Невельского.

Обложка
Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2021
© Н. А. Щеголихина, Л. В. Минаевская, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

Оглавление

РАЗДЕЛ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	4
1.1. Основные понятия химии	4
1.2. Классы неорганических соединений	8
1.3. Основные законы химии	13
РАЗДЕЛ 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН	22
2.1. Современная теория строения атома	22
2.2. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева	30
РАЗДЕЛ 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	38
3.1. Ковалентная связь и её характеристики	38
3.2. Ионная связь	40
3.3. Металлическая связь	41
3.4. Водородная связь	43
РАЗДЕЛ 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	52
4.1. Энергетика химических процессов	52
4.2. Кинетика химических процессов и химическое равновесие	65
РАЗДЕЛ 5. РАСТВОРЫ	80
5.1. Способы выражения состава растворов, их классификация	80
5.2. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов	81
5.3. Растворы электролитов	83
5.4. Комплексные соединения	89
5.5. Коллоидные системы	96
РАЗДЕЛ 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	99
6.1. Важнейшие окислители и восстановители	99
6.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций	101
6.3. Гетерогенные окислительно-восстановительные процессы. (Электрохимические процессы)	103
6.3.1. Гальванические элементы	103
6.3.2. Электролиз	105
6.3.3. Химические источники электрического тока (ХИЭТ)	109
6.3.4. Коррозия металлов	112
ПРИЛОЖЕНИЕ	134
ЛИТЕРАТУРА	162

Раздел 1

Основные понятия и законы химии

1.1. Основные понятия химии

Основными понятиями химии являются следующие: *атом, химический элемент (изотопы), символы химических элементов, молекула, простое вещество и сложное вещество, аллотропия, относительная атомная масса, относительная молекулярная масса, моль, молярная масса, химические формулы, химические процессы и уравнения химических реакций.*

Химический элемент – это вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра (${}^A_Z\text{Э}$ – где Э – символ элемента, А – массовое число атома, Z – заряд ядра атома), например: ${}^1_1\text{H}$ – атом водорода; ${}^{58}_{27}\text{Co}$ – атом кобальта.

Изотопы – атомы одного химического элемента, т. е. атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра, но разными массовыми числами за счет различного количества нейтронов в ядре: ${}^1_1\text{H}$ – протий, ${}^2_1\text{H}$ – дейтерий, ${}^3_1\text{H}$ – тритий.

Простые вещества образованы атомами одного элемента, например: газы, молекулы которых двухатомны в широком интервале температур и давлений (H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2); жидкость – Br_2 ; твердые вещества – Na, Cu, S, C, Fe и т. д.

Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различающихся по строению и свойствам. Эти вещества называются аллотропными модификациями, а само явление называется *аллотропией*. Аллотропия может быть вызвана:

- 1) различным числом атомов в молекуле (O_2 – кислород, O_3 – озон);
- 2) различием кристаллических форм (C – алмаз, C – карбин, C – графит, P_4 – фосфор белый, P_∞ – фосфор красный).

Относительная атомная масса (Ar) – это отношение абсолютной атомной массы атома к 1/12 массы изотопа углерода ${}^{12}_6\text{C}$.

Сложные вещества образованы атомами различных элементов: H_2O , CO, SiO, CaSO_4 , HNO_3 .

Моль – единица количества вещества, содержащая столько структурных единиц этого вещества, сколько атомов находится в 0,012 кг изотопа углерода ${}^{12}_6\text{C}$. Один моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул, ионов и т. д.). Это количество называется числом Авогадро (N_A).

Для удобства расчетов, проводимых на основании химических реакций, используется понятие молярной массы вещества. Молярная масса вещества (M, г/моль) – это отношение массы вещества (m, г) к его количеству, выраженному в молях (n, моль):

$$M = m/n. \quad (1)$$

1 моль ${}^{12}\text{C}$ содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов углерода.

1 моль O_2 содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул кислорода.

1 моль ионов SO_4^{2-} содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ сульфатных ионов.

Элементы обозначают химическими знаками (*символами*). Символы химических элементов используются как сокращения для названия элементов. В качестве символа обычно берут начальную букву названия элемента и в случае необходимости добавляют следующую или одну из следующих. Обычно это начальные буквы латинских названий элементов: Cu – медь (*cuprum*), Ag – серебро (*argentum*), Fe – железо (*ferrum*), Au – золото (*aurum*), Hg – ртуть (*hydrargirum*).

Рядом с символом элемента цифрами обозначаются: слева вверху – атомная масса, слева внизу – порядковый номер, справа вверху – заряд иона, справа внизу – число атомов в молекуле. Пример:

H_2 – молекула водорода, состоит из двух атомов водорода;

HNO_3 – молекула азотной кислоты, содержит три атома кислорода;

Cu^{2+} – ион меди с зарядом $2+$ или $(CrO_4)^{2-}$ – хроматный ион с зарядом $2-$;

$^{35}_{17}Cl$ – атом хлора с зарядом ядра, равным $+17$ и атомной массой 35 ;

$^{55}_{26}Fe$ – атом железа с зарядом ядра, равным $+26$ и атомной массой 55 .

Химическая формула – это условное обозначение химического состава и структуры химического соединения с помощью символов химических элементов, числовых и вспомогательных знаков (скобок, тире и т. п.). На основе химических формул составляют схемы и уравнения химических реакций и приводят химическую классификацию и номенклатуру веществ.

Химическая формула может обозначать или отражать:

а) качественный состав соединения;

б) количественный состав приведенного соединения.

Коэффициент перед химической формулой показывает число молекул данного вещества.

Например, запись $2H_2SO_4$ обозначает:

а) качественный состав – молекула серной кислоты состоит из водорода, серы и кислорода;

б) количественный состав: два атома водорода, один атом серы, четыре атома кислорода.

Коэффициент перед химической формулой показывает число молекул: две молекулы серной кислоты.

Формульная единица – реально существующая или условная группа атомов или ионов, состав которой соответствует эмпирической формуле данного вещества.

Формульными единицами могут быть атомы (K, C, O), молекулы (H_2O , CO_2), катионы (K^+ , Ca^{2+}), анионы (I^- , SO_4^{2-}), радикалы ($\bullet OH$, $\bullet NO_2$) или определённые группы частиц вещества. Как и молекула, формульная единица – наименьшая порция вещества, сохраняющая его химические свойства. Для веществ молекулярного строения понятия молекулы и формульной единицы тождественны.

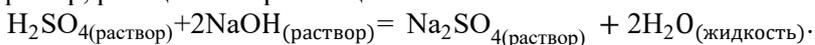
Химическим уравнением (уравнением химической реакции) называют условную запись химической реакции с помощью химических формул, числовых коэффициентов и математических символов. Уравнение химической реак-

ции даёт качественную и количественную информацию о химической реакции, реагентах и продуктах реакции; его составление основывается на законах стехиометрии, в первую очередь, законе сохранения массы веществ в химических реакциях. Кроме уравнений используются полные и краткие схемы химических реакций – условные записи, дающие представление о природе реагентов и продуктов реакции.

Для составления уравнений химических реакций, кроме знания формул реагентов и продуктов реакции, необходимо верно подобрать коэффициенты. Это можно сделать, используя несложные правила. В левой части уравнения записывают формулы веществ, вступивших в реакцию, соединяя их знаком «плюс». В правой части уравнения записывают формулы образовавшихся веществ, также соединённых знаком «плюс». Между частями уравнения ставят знак равенства или стрелку. Затем находят коэффициенты – числа, стоящие перед формулами веществ, уравнивающие число атомов одинаковых элементов в левой и правой частях уравнения. Для обозначения направления протекания реакций используются следующие символы: а) « \rightleftharpoons » используется в том случае, когда соблюдается стехиометрическое соотношение; б) « \rightarrow » используется для обозначений прямой реакции; в) « \leftrightarrow » используется для обозначения реакции, протекающей в прямом и обратном направлениях; г) « \rightleftharpoons » используется для обозначения химического равновесия.

Химические реакции классифицируют по различным признакам:

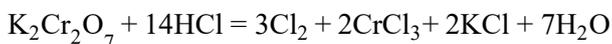
1. По *фазовому состоянию* реагентов реакции бывают гомогенными и гетерогенными. В гомогенных реакциях все взаимодействующие вещества находятся в одной фазе, т. е. в одном агрегатном состоянии (газообразном, жидком или твердом). Зоной реакции в гомогенных системах служит весь реакционный объем. Например, реакция нейтрализации:



В гетерогенных процессах вещества, принимающие участие в реакции, находятся в разных фазах. В реакционном объеме одновременно находятся несколько фаз, а реакция протекает на границе раздела или в объеме одной из фаз:

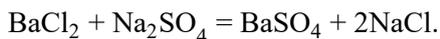


2. По *изменению степеней окисления реагентов реакции делятся на окислительно-восстановительные реакции*, т. е. в которых атомы одного элемента (окислителя) восстанавливаются, т. е. понижают свою степень окисления, а атомы другого элемента (восстановителя) окисляются, т. е. повышают свою степень окисления, например:



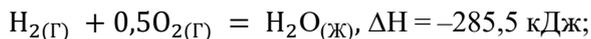
реакция, где степень окисления хрома (окислителя) снижается от +6 до +3, а степень окисления хлора (восстановителя) повышается от –1 до 0;

и реакции, в которых не происходит изменения степеней окисления атомов:



3. Все химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в виде тепла, т. е. тепловым эффектом реакции (ΔH , кДж/моль), и делятся на:

а) *экзотермические* реакции, идущие с выделением тепла (с положительным тепловым эффектом, $\Delta H < 0$):

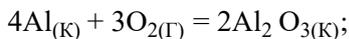


б) *эндотермические* реакции, в ходе которых тепло поглощается из окружающей среды (отрицательный тепловой эффект, $\Delta H > 0$):

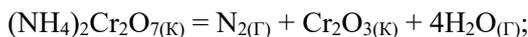


4. По типу превращений реагирующих частиц реакции подразделяются на следующие типы:

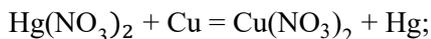
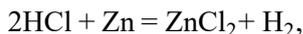
4.1) *реакция соединения* – химическая реакция, в результате которой из двух или большего числа исходных веществ образуется только одно новое. В такие реакции могут вступать как простые, так и сложные вещества:



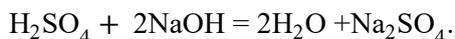
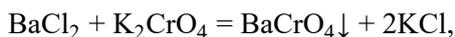
4.2) *реакция разложения* — химическая реакция, в результате которой из одного вещества образуется несколько новых веществ. В реакции данного типа вступают только сложные соединения, а их продуктами могут быть как сложные, так и простые вещества:



4.3) *реакция замещения* — химическая реакция, в результате которой атомы одного элемента, входящие в состав простого вещества, замещают атомы другого элемента в сложном соединении:



4.4) *реакция обмена* — реакция, в результате которой два сложных вещества обмениваются своими составными частями:



Реакции обмена происходят без изменения валентного состояния атомов. Это наиболее распространенная группа реакций между сложными веществами – оксидами, основаниями, кислотами и солями. Эти реакции подчиняются законам химического равновесия и протекают в том направлении, где хотя бы одно из веществ удаляется из сферы реакции в виде газообразного, летучего вещества, осадка или слабого электролита.

5. По признаку направления протекания химические реакции делятся на необратимые и обратимые:

5.1) *необратимыми* называют химические реакции, протекающие лишь в одном направлении («слева направо»), в результате чего исходные вещества превращаются в продукты реакции. О таких химических процессах говорят, что они протекают «до конца». К ним относят реакции горения, а также реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых или газообразных веществ;

5.2) *обратимыми* называются химические реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях («слева направо» и «справа налево»). В уравнениях таких реакций знак равенства заменяется двумя противоположно направленными стрелками. Среди двух одновременно протекающих реакций различают прямую (протекает «слева направо») и обратную (протекает «справа налево»). Поскольку в ходе обратимой реакции исходные вещества одновременно и расходуются, и вновь образуются, они не полностью превращаются в продукты реакции. Поэтому об обратимых реакциях говорят, что они протекают «не до конца». В результате всегда образуется смесь исходных веществ и продуктов взаимодействия.

Неорганические соединения классифицируются:

- 1) по составу на двухэлементные (бинарные) и многоэлементные соединения;
- 2) по функциональным признакам на классы.

1.2. Классы неорганических соединений

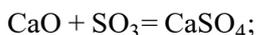
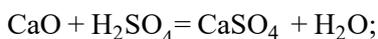
Оксиды

Оксиды – это соединения кислорода с любым химическим элементом. Они подразделяются на:

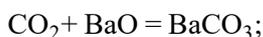
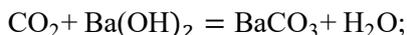
а) несолеобразующие, которые не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями; это оксиды азота (N_2O , NO , N_2O_4 , CO , SiO_2);

б) солеобразующие, которые по функциональным признакам делятся на:

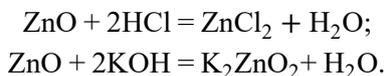
1) основные, взаимодействующие с кислотами или кислотными оксидами:



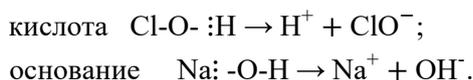
2) кислотные, взаимодействующие с основаниями или с основными оксидами:



3) амфотерные, взаимодействующие с сильными кислотами и щелочами:

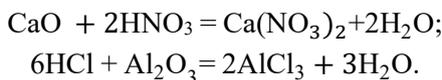


Вещества, которые можно рассматривать как соединения оксидов с водой, в состав которых входят кислород, водород и химический элемент, называются гидроксидами. В зависимости от типа диссоциации молекулы гидроксида, они делятся на кислоты и основания:



Кислоты

Кислота – это вещество, молекула которого в растворе диссоциирует с образованием ионов водорода или в реакции является донором протонов, т. е. способно отдавать ионы водорода. Неотъемлемым свойством кислоты является способность взаимодействовать с основаниями и основными оксидами (а сильных кислот и с амфотерными оксидами и гидроксидами) с образованием соли и воды:



Кислоты классифицируют по следующим признакам:

- 1) по составу аниона, т. е. по наличию или отсутствию кислорода в молекуле;
- 2) по основности, т. е. по числу атомов водорода в молекуле;
- 3) по силе (по степени диссоциации – α).

По первому признаку кислоты делятся на кислородсодержащие и бескислородные, примеры приведены в таблице 1.

Таблица 1

Классификация кислот по составу аниона

Кислородсодержащие кислоты	Бескислородные кислоты
H ₂ SO ₄ серная кислота	HF фтороводородная кислота
H ₂ SO ₃ сернистая кислота	HCl хлороводородная (соляная) кислота
HNO ₃ азотная кислота	HBr бромоводородная кислота
H ₃ PO ₄ фосфорная кислота	HCN циановодородная (синильная) кислота
H ₂ CO ₃ угольная кислота	H ₂ S сероводородная кислота

По количеству атомов водорода, способных замещаться на металл, все кислоты делятся на: *одноосновные* (с одним атомом водорода), *двухосновные* (с двумя атомами H) и *трехосновные* (с тремя атомами H), как показано в таблице 2.

Классификация кислот по числу атомов водорода

Кислоты		
Одноосновные	Двухосновные	Трехосновные
HNO ₃ азотная	H ₂ SO ₄ серная	H ₃ PO ₄ фосфорная
HF фтороводородная	H ₂ SO ₃ сернистая	H ₃ AsO ₄ мышьяковая
HCl хлороводородная	H ₂ S сероводородная	H ₃ BO ₃ борная
HClO ₄ хлорная	H ₂ CO ₃ угольная	
HI иодоводородная	H ₂ SiO ₃ кремниевая	

По способности к полной или частичной диссоциации молекул кислоты делятся на сильные ($\alpha = 100\%$) и слабые ($\alpha < 100\%$), примеры в таблице 3.

Таблица 3

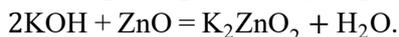
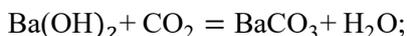
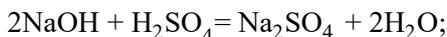
Классификация кислот по степени диссоциации (α)

Сильные кислоты ($\alpha = 100\%$)	Слабые кислоты ($\alpha < 100\%$)
H ₂ SO ₄ серная	HF фтороводородная
HCl хлороводородная (соляная)	H ₂ CO ₃ угольная
HNO ₃ азотная	H ₂ SiO ₃ кремниевая
HClO ₄ хлорная	HCN циановодородная (синильная)
HMnO ₄ марганцовая	H ₂ S сероводородная

Основания

Основания – это сложные вещества, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксильных ионов (OH⁻), т. е. основные гидроксиды, или способные присоединять в реакциях ионы водорода (протоны.) Различные основания имеют разную способность отщеплять гидроксильные группы, поэтому их, подобно кислотам, подразделяют на *сильные* и *слабые* основания. Сильные основания в водных растворах склонны легко отдавать свои гидроксильные группы, а слабые – нет.

Неотъемлемым свойством оснований является способность взаимодействовать с кислотами, кислотными (а сильных оснований и с амфотерными) оксидами и гидроксидами с образованием солей:



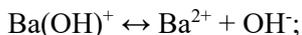
Основания классифицируют по следующим признакам:

a) по кислотности (по числу групп OH⁻ в молекуле основания):

1) *однокислотные* – LiOH, NaOH, KOH, т. е. гидроксиды металлов I(A) группы и TlOH, называемые щелочами, в воде диссоциируют полностью:



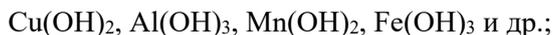
2) *многокислотные* – Ca(OH)₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Ni(OH)₂ и др., многокислотные основания в воде диссоциируют ступенчато:



б) по растворимости:

1) растворимые в воде основания называются щелочами; к ним относятся основания, которые образованы металлами I(A) группы – LiOH, NaOH и др., и щелочноземельными металлами – Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ и ThOH;

2) основания, образованные металлами других групп периодической системы, в воде практически не растворяются, такие как:



в) по силе (по степени диссоциации α):

1) сильные ($\alpha = 100\%$) – все растворимые в воде основания, образованные металлами I(A) группы – LiOH, NaOH и др., Ba(OH)₂, ThOH, малорастворимое основание Ca(OH)₂;

2) слабые ($\alpha < 100\%$) – все нерастворимые основания, например, Cu(OH)₂, Fe(OH)₃, Co(OH)₃ и др., а также растворимое NH₄OH;

г) по химическим свойствам:

1) проявляющие только основные свойства, например, Ca(OH)₂, NaOH и др.;

2) проявляющие амфотерные свойства, например, Zn(OH)₂, Al(OH)₃, Cr(OH)₃.

Соли

Если рассматривать соли как продукты частичного или полного замещения металлом протонов в кислотах или как продукты частичного или полного замещения гидроксильных групп в молекуле основания кислотными остатками, то можно выделить следующие типы солей:

а) *средние соли* – все атомы водорода в кислоте замещены металлом. Примеры таких солей приведены в таблице 4, в которой, кроме того, приведено формирование названий солей;

Таблица 4

Формирование наименований средних солей

Кислота, образующая соль	Кислотный остаток	Примеры и название солей
HNO ₃ азотная	NO ₃ ⁻ нитрат	NaNO ₃ , Al(NO ₃) ₃ нитраты натрия и алюминия
H ₂ SO ₄ серная	SO ₄ ²⁻ сульфат	PbSO ₄ сульфат свинца, NiSO ₄ сульфат никеля, Al ₂ (SO ₄) ₃ сульфат алюминия
H ₃ PO ₄ фосфорная	PO ₄ ³⁻ фосфат	Ca ₃ (PO ₄) ₂ , K ₃ PO ₄ фосфаты кальция, калия
H ₂ CO ₃ угольная	CO ₃ ²⁻ карбонат	Na ₂ CO ₃ , BaCO ₃ карбонаты натрия, бария
H ₂ SiO ₃ кремниевая	SiO ₃ ²⁻ силикат	Li ₂ SiO ₃ , SrSiO ₃ силикаты лития, стронция

Кислота, образующая соль	Кислотный остаток	Примеры и название солей
H ₂ SO ₃ сернистая	SO ₃ ²⁻ сульфит	Na ₂ SO ₃ , BaSO ₃ сульфиты натрия, бария
HCl хлороводородная (соляная)	Cl ⁻ хлорид	NH ₄ Cl, ZnCl ₂ хлориды аммония и цинка
HF фтороводородная (плавиковая)	F ⁻ фторид	CaF ₂ , AlF ₃ фториды кальция и алюминия
HCN циановодородная (синильная)	CN ⁻ цианид	KCN цианид калия, Ba(CN) ₂ цианид бария
H ₂ S сероводородная	S ²⁻ сульфид	CuS сульфид меди, FeS сульфид железа (II)

б) *кислые соли* – продукты частичного замещения катионов водорода *многоосновных кислот* на катионы металла. Они образуются при нейтрализации основания избытком кислоты. Названия кислых солей образуются путём добавления приставки *гидро-* к названию аниона. Если на один анион приходится больше одного атома водорода, то его количество указывают при помощи умножающей приставки, например, NaHCO₃ (гидрокарбонат натрия), NaH₂PO₄ (дигидрофосфат натрия), NaHSO₃ (гидросульфит натрия);

в) *основные соли* можно рассматривать как продукты неполного замещения гидроксильных групп многокислотных оснований кислотными остатками. Они образуются в условиях избытка основания или недостатка кислоты. Для образования названий основных солей используется приставка *гидроксо-* к названию аниона. Если на один анион приходится больше одной гидроксогруппы, то количество OH⁻ указывают при помощи умножающей приставки: Fe(OH)NO₃ (гидроксонитрат железа(II)), Fe(OH)₂Cl (дигидроксохлорид железа (III)).

По виду и количеству присутствующих в структуре соли катионов и анионов можно выделить следующие типы солей:

1) *простые соли* — соли, состоящие из одного вида катионов и одного вида анионов, например: CaF₂ (фторид кальция), Na₂CO₃ (карбонат натрия);

2) *двойные соли* – атомы водорода многоосновной кислоты замещены не одним металлом, а двумя различными, одним из которых может являться катион аммония NH₄⁺, например, NaKCO₃ (карбонат натрия калия), KAl(SO₄)₂ (сульфат алюминия калия – алюмокалиевые квасцы), NH₄Fe(SO₄)₂ (сульфат железа (III) аммония – железоаммонийные квасцы) и т. д.;

3) *смешанные соли* — соли, в составе которых присутствуют два различных аниона, например: CaCl(OCl) – кальциевая соль соляной (HCl) и хлорноватистой (HOCl) кислот (хлорид-гипохлорит кальция);

4) *комплексные соли* – соли, в составе которых присутствуют комплексные катионы [Ni(NH₃)₆]Cl₂ или комплексные анионы K₂[Cd(CN)₄].

1.3. Основные законы химии

Закон сохранения массы вещества, сформулированный и доказанный М. В. Ломоносовым в 1748 году, гласит: масса веществ, вступивших реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции. Закон сохранения массы вещества является частным случаем закона сохранения материи и лежит в основе всех количественных расчетов.

Закон постоянства состава, сформулированный Прустом в 1808 году, утверждает:

Всякое чистое вещество независимо от способа получения имеет постоянный качественный и количественный состав.

Закон Авогадро.

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (P, T-const) содержится одинаковое число молекул. Закон Авогадро имеет два следствия.

1) Один моль любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объем. Установлено, что объем *1 моль любого газа* при нормальных условиях (нормальными условиями (н.у.) считают давление $P = 101,325 \cdot 10^3$ Па и температуру $T = 273$ К) *составляет 22,4 литра* ($22,4 \cdot 10^{-3}$ м³). Эта величина называется молярным объемом и обозначается $V_m = 22,4$ л/моль.

2) Массы (m, г) равных объемов двух газов ($V_1 = V_2$), взятых при одинаковом давлении и температуре, относятся друг к другу как их молярные массы (M, г/моль):

$$m_1/m_2 = M_1/M_2. \quad (2)$$

Отношение m_1/m_2 называется относительной плотностью (D) первого газа (1) по второму (2), т. е. газу определителю (эталонному) с известной молекулярной массой (M_2),

$$D = m_1/m_2. \quad (3)$$

Величина D определяется экспериментально. По величинам D и M_2 можно найти молярную массу исследуемого газа:

$$M_1 = D \cdot M_2. \quad (4)$$

В качестве эталона наиболее часто используются водород ($M_{H_2} = 2$ г/моль) и воздух ($M_{\text{возд.}} = 29$ г/моль).

Закон простых объемных отношений.

Простые вещества и химические соединения могут находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Гей-Люссак (французский химик) в 1805–1808 гг. занимался изучением реакций в газовой фазе – проводил опыты по измерению объемов газов в химических реакциях, в результате чего сформулировал закон:

Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам получающихся газообразных продуктов как небольшие целые числа.

Все объемы должны быть измерены при одинаковой температуре и давлении или приведены к одним и тем же условиям.

Закон кратных отношений

Если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходится такие массы другого, которые относятся как небольшие целые числа.

Например, если подсчитать массу кислорода, соединяющуюся с одним и тем же количеством углерода при образовании оксида углерода (II) CO и диоксида углерода CO₂, разделив друг на друга величины, выражающие содержание кислорода и углерода в том и в другом оксидах ($m_{\text{кислород}}/m_{\text{углерод}}$), то получится, что на одну единицу массы углерода в оксиде углерода (IV) приходится ровно в 2 раза больше кислорода, чем в оксиде углерода (II). Число единиц массы кислорода, приходящихся на одну единицу массы углерода – N (табл. 5).

Таблица 5

Пример закона кратных отношений

Химическое соединение	$m_{\text{кислород}}/m_{\text{углерод}}$	N
Оксид углерода (II) CO	1,33	1
Оксид углерода (IV) CO ₂	2,66	2

Закон эквивалентов

Все вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам (Э).

Например, реакция $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$, математическое выражение закона эквивалентов к данной реакции:

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{Zn}}} = \frac{\text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{Э}_{\text{Zn}}} \quad \text{или} \quad \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{Zn}}} = \frac{M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{Э}}(\text{Zn})}. \quad (5)$$

Эквивалент (Э) – это реальная или условная частица, которая взаимодействует с 1 моль атомов водорода в кислотно-основных превращениях или 1 моль электронов в окислительно-восстановительных реакциях. Число, показывающее, какая доля реальной или условной частицы соответствует 1 эквиваленту, называется фактором эквивалентности ($f_{\text{Э}}$). Фактор эквивалентности = 1 или < 1.

Число эквивалентности (z) представляет собой небольшое положительное целое число, равное числу эквивалентов некоторого вещества, содержащихся в 1 моле этого вещества. Фактор эквивалентности ($f_{\text{Э}}$) связан с числом эквивалентности следующим соотношением:

$$f_{\text{Э}} = \frac{1}{z}.$$

Значение числа эквивалентности (z) зависит от природы реагирующих веществ и типа реакции:

а) для химического элемента в соединении: $z_{(\text{х.э.})} = \text{В}$,

где В – валентность элемента;

б) для кислоты – $z_{\text{(кисл.)}} = \text{основность кислоты}$;

в) для основания – $z_{\text{(осн.)}} = \text{кислотность основания}$;

г) для соли – $z_{\text{(соль)}} = B \cdot n$,

где B – валентность катиона, n – количество катионов в соли;

д) для оксида – $z_{\text{(окс.)}} = n \cdot B$,

где n – количество атомов элемента, B – валентность элемента.

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{Э}}$) – это масса одного моль эквивалента, она измеряется в г/моль и равна произведению молярной массы вещества на фактор эквивалентности:

$$M_{\text{Э}} = M \cdot f_{\text{Э}}. \quad (6)$$

Эталонными эквивалентами, а также эталонными молярными массами эквивалентов являются эквиваленты и молярные массы эквивалентов водорода и кислорода: $M_{\text{Э(H)}} = 1$ г/моль, $M_{\text{Э(O)}} = 8$ г/моль. Молярная масса эквивалента сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов образующих его составных частей:

$$M_{\text{Э(окс.)}} = M_{\text{Э(х.э.)}} + M_{\text{Э(о)}}, \quad \text{или} \quad M_{\text{Э(окс.)}} = M_{\text{(окс.)}} / z_{\text{(окс.)}}$$

$$M_{\text{Э(кисл.)}} = M_{\text{Э(н)}} + M_{\text{Э(кисл. остатка)}} \quad \text{или} \quad M_{\text{Э(кисл.)}} = M_{\text{(кисл.)}} / z_{\text{(кисл.)}}$$

$$M_{\text{Э(осн.)}} = M_{\text{Э(ме)}} + M_{\text{Э(он)}} \quad \text{или} \quad M_{\text{Э(осн.)}} = M_{\text{(осн.)}} / z_{\text{(осн.)}}$$

$$M_{\text{Э(соль)}} = M_{\text{Э(ме)}} + M_{\text{Э(кисл. остаток)}} \quad \text{или} \quad M_{\text{Э(соль)}} = M_{\text{(соль)}} / z_{\text{(соль)}}$$

Газообразные вещества помимо молярной массы эквивалента имеют молярный объем эквивалента ($V_{\text{Э}}$, л/моль) – объем, занимаемый молярной массой эквивалента, или объем одного моль эквивалента, который при нормальных условиях равен 11,2 л/моль для водорода и 5,6 л/моль для кислорода.

Объединенный закон Бойля – Мариотта, Гей-Люссака и Шарля:

$$(P_0 V_0) / T_0 = \text{const}, \quad (P_0 V_0) / T_0 = (PV) / T, \quad (7)$$

где $P_0 = 101,3$ кПа (нормальное давление), V_0 – л, объем газа при нормальных условиях (приведенный объем), $T_0 = 273$ К (нормальная температура, шкала Кельвина), P, V, T – параметры, имеющие значения, отличные от нормальных.

Уравнение Клапейрона – Менделеева

Если записать объединенный газовый закон для любой массы любого газа, то формула примет вид:

$$PV = (m / M) RT, \quad (8)$$

где m – масса газа г; M – молекулярная масса г/моль; P – давление, кПа; V – объем, л; T – абсолютная температура (°К); R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К).

Для данной массы конкретного газа отношение m/M постоянно, поэтому уравнение Клапейрона – Менделеева преобразуется в объединенный газовый закон.

Закон Дальтона

Общее давление газовой смеси ($P_{\text{общ}}$) является суммой парциальных давлений (P_i) ее компонентов:

$$P(\text{общ}) = \sum_i^i P_i. \quad (9)$$

Парциальное давление любого компонента газовой смеси — это давление, которое производил бы этот компонент, если бы он занимал тот же объём, что и вся смесь газов, при той же температуре. Мольная доля (N_i) и объемная доля ($N_{\text{об}}$) отдельных компонентов в газовой смеси может быть выражена:

$$N_i = P_i/P_{\text{общ}}; \quad N_i = n_i/\Sigma n; \quad N_{\text{об}} = V_i/V_{\text{общ}},$$

где n_i – количество моль любого компонента газовой смеси; Σn – общее число моль газовой смеси; V_i – парциальный объем газового компонента; $V_{\text{общ}}$ – общий объем газовой смеси.

Мольная доля отдельного компонента в газовой смеси равна объёмной доле этого компонента в газовой смеси.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Какой объем при н.у. занимают: а) 0,5 моль водорода; б) 32 г оксида азота (II)?

Решение:

На основании закона Авогадро (I следствие) можно утверждать:

$$\text{а) } V_0(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_{0(m)}, \quad V_0(\text{H}_2) = 0,5 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л,}$$

где $V_0(\text{H}_2)$ – объем водорода при нормальных условиях(н.у.), n – количество молей, $V_{0(m)}$ – мольный объем газа при н.у., равный 22,4 л;

$$\text{б) } n(\text{NO}) = m(\text{NO})/M(\text{NO}), \quad n(\text{NO}) = V_0(\text{NO})/V_{0(m)},$$

$$m(\text{NO})/M(\text{NO}) = V_0(\text{NO})/V_{0(m)}, \quad M(\text{NO}) = 30 \text{ г/моль};$$

$$V_0(\text{NO}) = [m(\text{NO})/M(\text{NO})] \cdot V_{0(m)}; \quad V_0(\text{NO}) = (32 \cdot 22,4)/30 = 23,9 \text{ л.}$$

$$\text{Ответ: } V_0(\text{H}_2) = 11,2 \text{ л; } V_0(\text{NO}) = 23,9 \text{ л.}$$

Пример 2. Вычислите объем, занимаемый 7 г оксида углерода (II) при 7°C и 103974 Па.

Решение:

На основании уравнения Клапейрона – Менделеева:

$P(\text{CO}) \cdot V(\text{CO}) = [m(\text{CO})/M(\text{CO})] RT$, можно вычислить объем газа ($V(\text{CO})$),

$$V(\text{CO}) = \frac{7 \cdot 8,314 \cdot 280}{28 \cdot 103974} = 0,0056 \text{ м}^3 = 5,6 \text{ л.}$$

$$\text{Ответ: } V(\text{CO}) = 5,6 \text{ л.}$$

Пример 3. Определите парциальные давления азота и кислорода в смеси объемом 7 л, если общее давление в смеси равно 8,2 МПа, а объемы смешиваемых газов равны 2 л и 5 л соответственно.

Решение:

На основании закона Дальтона:

а) объемные доли ($N_{об}$) газовых компонентов определяются: $N_{об} = V_i/V_{общ}$, где V_i – объем газового компонента; $V_{общ}$ – общий объем газовой смеси; $N_{об}(N_2) = 2/7$, $N_{об}(O_2) = 5/7$;

б) парциальные давления (P_i) газовых компонентов определяются:

$$P_i = N_{об(i)} \cdot P_{общ}; P(N_2) = (2/7) \cdot 8,2 = 2,34 \text{ МПа}, P(O_2) = (5/7) \cdot 8,2 = 5,86 \text{ МПа}.$$

Ответ: $P(N_2) = 2,34 \text{ МПа}$, $P(O_2) = 5,86 \text{ МПа}$.

Пример 4. Двухвалентный металл массой 0,604 г вытеснил из соляной кислоты 581 мл (V , мл) водорода, собранного над водой при 18°C и давлении (P , кПа) 105,600 кПа. Давление насыщенного водяного пара (h) при 18°C (291 К) составляет 2,100 кПа. Найдите молярную массу эквивалента металла, укажите металл.

Решение:

1) Схема процесса, который лежит в основе определения массы эквивалента металла ($M_э(Me)$): $Me + 2HCl \rightarrow MeCl_2 + H_2\uparrow$.

На основании объединенного газового закона с поправкой на давление водяного пара находим объем выделившегося водорода при н.у.:

$$V_0(H_2) = [(P - h) \cdot V \cdot T_0] / (T \cdot P_0)$$

$$V_0(H_2) = [(105,600 - 2,100) \cdot 0,581 \cdot 273] / (291 \cdot 101,300) = 0,557 \text{ л}.$$

2) Исходя из закона эквивалентов: $\frac{m(Me)}{M_э(Me)} = \frac{V_0(H_2)}{V_э(H_2)}$, можно рассчитать

$$M_э(Me) = \frac{m(Me) \cdot V_э(H_2)}{V_0(H_2)} = \frac{0,604 \cdot 11,2}{0,557} = 12,15 \text{ г/моль}.$$

3) Молярная (атомная, A) масса металла определяется:

$$A(Me) = B \cdot M_э(Me) = 2 \cdot 12,15 = 24,3 \text{ г/моль}.$$

Ответ: искомый металл – магний Mg.

Пример 5. При сжигании 1,635 г цинка в струе кислорода получено 2,035 г оксида цинка. Вычислите молярную массу эквивалента цинка ($M_э(Zn)$).

Решение:

Уравнение процесса: $2Zn + O_2 = 2ZnO$.

1) Массу кислорода в оксиде можно рассчитать: $m(O) = m(ZnO) - m(Zn) = 2,035 \text{ г} - 1,635 \text{ г} = 0,400 \text{ г}$.

2) На основании закона эквивалентов и мольной массы эквивалента кислорода $M_э(O) = 8 \text{ г/моль}$ рассчитываем $M_э(Zn)$: $m(Zn)/m(O) = M_э(Zn)/M_э(O)$,

$$M_э(Zn) = \frac{m(Zn) \cdot M_э(O)}{m(O)}, \quad M_э(Zn) = \frac{1,635 \cdot 8}{0,400} = 32,700 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $M_э(Zn) = 32,7 \text{ г/моль}$.

Контрольные вопросы и задания

Вариант 1

1. Что такое явление аллотропии и чем оно вызвано?
2. Какое количество атомарного кислорода содержится в угольной кислоте количеством 1 моль?
3. Руда содержит 90% FeS_2 и 10% FeAsS . Найдите массу серы, содержащейся в 1 тонне руды.
4. Какой объём газа, измеренный при нормальных условиях, выделится при растворении алюминия массой 10,8 г в избытке раствора соляной кислоты?
5. Выведите формулу кристаллогидрата хлорида бария, если известно, что при прокаливании 36,6 г соли потеря в массе составляет 5,4 г.

Вариант 2

1. Одинаковое ли число молекул в 0,5 г азота и 0,5 г метана?
2. Выведите формулу кристаллогидрата фосфата натрия, если известно, что массовая доля соли в нём составляет 84,2%.
3. Определите плотность по водороду газовой смеси, состоящей из 56 л аргона и 28 л азота.
4. Какие массы алюминия и оксида железа (Fe_2O_3) следует взять для получения железа массой 140 г?
5. Оксид углерода (IV), полученный при сжигании угля массой 50 г, пропустили через раствор гидроксида бария. Какая масса осадка образовалась, если массовая доля углерода в угле составляет 90%?

Вариант 3

1. Что называется относительной атомной массой? Укажите относительные атомные массы азота, хрома и железа.
2. Какое количество атомарного бора содержится в 2 моль тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)?
3. Определите плотность по водороду аммиака.
4. Какой объём водорода может быть получен при действии на 20 г цинка 100 мл 30% раствора соляной кислоты?
5. Выведите истинную формулу углеводорода, плотность которого по водороду составляет 15, а массовое соотношение углерода к водороду составляет 4:1.

Вариант 4

1. Дайте определение понятию моль. Сколько частиц содержит:
а) 1 моль атомов водорода; б) 1 моль молекул кислорода; в) 1 моль ионов хлора?
2. Определите плотность по водороду паров гексана (C_6H_{14}).
3. Выведите истинную формулу вещества, содержащего 93,75% углерода и 6,25% водорода, если плотность его по воздуху составляет 4,41.

4. Какую массу оксида кальция можно получить при прокаливании 1 тонны известняка, содержащего 80% карбоната кальция?

5. Сплав содержит 85% магния и 15% меди. Навеску сплава массой 8,52 г обработали избытком соляной кислоты. Вычислите объём (при н.у.) выделившегося газа.

Вариант 5

1. Какое количество атомарного бора содержится в 0,5 моль тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)?

2. Выведите истинную формулу вещества, содержащего 60% углерода, 35,55% кислорода и 4,45% водорода, если плотность вещества по водороду составляет 90.

3. Сколько литров кислорода (при н.у.) потребуется для сжигания 100 г нафталина (C_{10}H_8)?

4. Некоторый сплав содержит 83% и 17%. Навеску сплава массой 8,34 г обработали водным раствором щелочи, при этом выделился газ, какой и в каком объёме? (Рассчитайте при н.у.)

5. Вычислите объём, занимаемый водородом при нормальных условиях, если при 20°C и 104,5 кПа газ занимает объём 300 мл.

Вариант 6

1. В реакции между азотом и кислородом объём реакционной системы не изменяется. Какой оксид получается в результате реакции?

2. Масса 1 л воздуха при 101,33 кПа и 20°C равна 1,2 г. Вычислите среднюю молярную массу воздуха.

3. Вычислите сколько азота содержится в 1 кг следующих соединений: KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

4. При растирании иода с порошком железа образуется вещество, в котором на три атома железа приходится восемь атомов иода. Считая, что железо находится в двух- и трехвалентном состоянии, выведите формулу этого соединения.

5. Сплав содержит 85% магния и 15% алюминия. Навеску 8,52 г сплава обработали хлороводородной кислотой. Вычислите объём выделившегося водорода при н.у.

Вариант 7

1. Минерал изумруд содержит, в %: 2,3 Н; 14,2 Р; 24,8 Al; 58,7 О и примеси меди, определяющие окраску. Выведите простейшую формулу изумруда. Запишите формулу минерала в виде формул оксидов.

2. Масса 1 л азота при н.у. равна 1,251 г. Вычислите плотность азота по водороду и воздуху.

3. Вычислите объём 0,100 кг газовой смеси состава $3\text{CO} + 2\text{CO}_2$ при 50°C и давлении 98 600 Па.

4. При сжигании 0,310 г некоторого соединения азота с водородом получены 0,348 г воды и 216,7 мл азота при н.у. Плотность пара этого вещества по воздуху 1,10. Какова формула этого соединения?

5. Определите состав смеси железа и магния, если при обработке 0,8 г этой смеси концентрированной хлороводородной кислотой выделилось 4,48 л водорода при н.у.

Вариант 8

1. Средняя плотность по водороду газовой смеси, состоящей из водорода и кислорода, равна 12,5. Вычислите объемные доли в % водорода и кислорода в смеси.

2. Вычислите атомную массу двухвалентного металла, если 26,78 г его, реагируя с кислородом, дают 33,333 г оксида. Определите металл. Какие значения имеют молярные массы эквивалентов металла и его оксида?

3. При соединении 1 г фосфора с кислородом было получено 2,29 г оксида фосфора. Выведите формулу оксида фосфора.

4. При полном сгорании навески органического бромсодержащего вещества массой 1,88 г получено 0,88 г оксида углерода (IV) и 0,30 г воды. После превращения всего брома, содержащегося в навеске, в бромид серебра получено 3,76 г AgBr . Плотность паров вещества по водороду равна 94. Определите молекулярную формулу исследуемого вещества.

5. Температура азота, находящегося в стальном баллоне под давлением 12,5 МПа, равна 290 К. Предельное давление для баллона 20,3 МПа. При какой температуре давление азота достигнет предельного значения?

Вариант 9

1. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода при н.у. Вычислите молярные массы эквивалентов оксида и металла.

2. Бертолетова соль при нагревании разлагается с образованием хлористого калия и кислорода. Сколько литров и молей кислорода можно получить из 2-х молей KClO_3 при н.у.?

3. Массовые доли натрия, кремния и кислорода в соединении соответственно равны в % 37,71, 22,95, 39,34. Определите простейшую формулу этого соединения.

4. Какой объем водорода при н.у. надо затратить для восстановления 125 г MoO_3 до металла?

5. К раствору, содержащему 0,20 моль FeCl_3 , прибавили 0,24 моль гидроксида натрия. Сколько молей Fe(OH)_3 образовалось при этом и сколько моль и какого вещества осталось в избытке?

Вариант 10

1. Определите металл и молярную массу его эквивалента, если 0,00336 кг трехвалентного металла вытесняют из водного раствора щелочи 4,244 л водорода при 0°C и 99,8 кПа.

2. Вычислите массу газообразного SO_2 , занимающего объем 450 мл при 80°C и 98 642 Па.

3. Рассчитайте массу воды, образующейся в реакции $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, если в реакцию вступило 0,6 моль SO_2 .

4. Бертолетова соль при нагревании разлагается с образованием хлорида калия и кислорода. Какую массу кислорода можно получить, если разлагается 13,25 г соли?

5. При соединении 1 г фосфора с кислородом было получено 2,29 г оксида фосфора. Выведите формулу оксида фосфора.

Вариант 11

1. Вычислите объем 1,00 кг газовой смеси состава $2\text{CO} + 3\text{CO}_2$ при 50°C и давлении 98 600 Па.

2. Рассчитайте массу и объем оксида азота (II), если прореагировало 2 моль кислорода (при н.у.) в процессе: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$.

3. Какой объем водорода (при н.у.) надо затратить для восстановления 1,25 г MoO_3 до металла?

4. После взрыва 0,020 л смеси водорода с кислородом осталось 0,0032 л кислорода. Найдите первоначальный состав смеси в процентах по объему.

5. Масса 1 л воздуха при 101,33 кПа и 20°C равна 1,2 г. Вычислите среднюю молярную массу воздуха.

Вариант 12

1. Порошок частично окисленного магния массой 5,10 г обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л H_2 , измеренного при нормальных условиях. Сколько процентов чистого магния содержалось в образце?

2. Некоторое количество металла, эквивалентная масса которого равна 27,9 г/моль, вытесняет из кислоты 700 мл водорода (объем измерен при нормальных условиях). Определите массу металла.

3. При сжигании 3,00 г антрацита получилось 5,30 л CO_2 , объем газа измерен при нормальных условиях. Какова массовая доля углерода в антраците?

4. Температура азота, находящегося в стальном баллоне под давлением 10,5 МПа, равна 250 К. Предельное давление для баллона 20,3 МПа. При какой температуре давление азота достигнет предельного значения?

5. Найдите простейшую формулу оксида ванадия, зная, что 2,73 г оксида содержат 1,53 г металла.

Раздел 2 СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

2.1. Современная теория строения атома

Атом – это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства и нейтральная по заряду. Атом состоит из ядра, имеющего положительный электрический заряд, и отрицательно заряженных электронов (электронной оболочки). В целом атом электронейтрален. Размер атома полностью определяется размером его электронной оболочки, поскольку размер ядра ничтожно мал по сравнению с размером электронной оболочки. Ядро состоит из Z положительно заряженных протонов (p) (заряд протона соответствует $+1$ в условных единицах) и N нейтронов (n), которые не несут заряда. Протоны и нейтроны называют нуклонами. Радиус ядра примерно в сто тысяч раз меньше радиуса атома. Плотность вещества в атомном ядре чрезвычайно велика ($\approx 10^{17}$ кг/м³). Таким образом, заряд ядра определяется только количеством протонов и равен порядковому номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Положительный заряд ядра компенсируется отрицательно заряженными электронами, которые формируют электронную оболочку (заряд электрона составляет минус единицу (-1) в условных единицах). Число электронов нейтрального атома равно числу протонов. Массы протонов и нейтронов единичны. Масса атома определяется массой его ядра, поскольку масса электрона примерно в 1850 раз меньше массы протона и нейтрона и в расчетах ею можно пренебречь. Количество нейтронов можно узнать по разности между массой атома и количеством протонов:

$$N = A - Z. \quad (10)$$

В ядре атома сосредоточена практически вся масса, но его размеры ничтожно малы по сравнению с общим объемом атома; ядро условно принимается материальной точкой, покоящейся в центре атома, а сам атом рассматривается как система электронов. При химической реакции ядро атома, как и внутренние электронные уровни, не затрагивается, а участвуют только электроны внешнего квантового слоя. По этой причине необходимо знать свойства электрона и правила формирования электронных оболочек атомов.

Электрон (\bar{e}) – мельчайшая частица вещества с отрицательным электрическим зарядом $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ кулона и массой покоя $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг.

Современная теория строения электронной оболочки атома основывается на положениях квантовой механики. Элементарные частицы (т. е. частицы с очень малой массой покоя) – это микромир, в котором законы и закономерности поведения, движения и взаимодействия качественно отличаются от законов макромира, классической физики и электродинамики. Квантовая (или волновая) механика — это наука, описывающая основные свойства и поведение атомов, ионов, электронов, фотонов, а также других элементарных частиц. Квантовая механика сформировалась в результате обобщения представлений о квантован-

ности лучистой энергии, о корпускулярно-волновой двойственности фотона на все объекты микромира и, прежде всего, на электрон.

Некоторые характеристики элементарных частиц приведены в таблице 6.

Таблица 6

Некоторые характеристики элементарных частиц

Частица	Заряд, Кл	Заряд, усл. ед.	Масса, кг	Масса, а.е.м.
Электрон (e)	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1 \cdot 10^{-31}$	0,00055
Протон (p)	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00728
Нейтрон (n)	0,0	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00866

*Некоторые положения квантовой механики,
описывающие основные свойства электрона*

1) Для элементарных частиц любая энергия передается, поглощается или испускается только дискретными порциями (квантами). Эти порции состоят из целого числа квантов с энергией (E). Эта энергия пропорциональна частоте ν с коэффициентом пропорциональности h (постоянная Планка) и определяется по формуле

$$E = h\nu. \quad (11)$$

2) Электрон является квазичастицей, проявляя корпускулярно-волновой дуализм. Он одновременно является и частицей (корпускула), и волной. К свойствам частицы можно отнести массу электрона и его заряд, а к волновым свойствам – способность к дифракции и интерференции. Связь между волновыми и корпускулярными свойствами электрона отражена в уравнении де Бройля:

$$\lambda = h/m \cdot v, \quad (12)$$

где λ – длина волны электромагнитного колебательного процесса, m , v – масса и скорость движения электрона соответственно. Корпускулярные свойства элементарных частиц подтверждаются вполне измеряемым давлением, которое оказывает поток фотонов (световая волна) или поток любых других частиц; волновые свойства подтверждаются способностью к дифракции и интерференции потока электронов.

3) Один из основоположников квантовой механики Эрвин Шрёдингер, исходя из положения о наличии у электрона волновых свойств и используя уравнение де Бройля, вывел уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и волновой функцией ($\Psi_{x,y,z}$), соответствующей в этом уравнении амплитуде трехмерного колебательного процесса (или амплитуде вероятности). Уравнение Шрёдингера является основополагающим в квантовой механике, обладает сложным математическим аппаратом и рассматривается в курсах физической химии и физики. Точным физическим смыслом обладает не сама волновая функция, а квадрат её модуля $|\Psi|^2$. В квантовой механике доказывается, что невозможно одновременно точно определить скорость (или импульс) электрона и его координаты (принцип неопределенности Гейзенберга). Отсюда следует, что можно говорить только о вероятности нахождения электрона

трона в той или иной точке атомного пространства: $\Delta p \cdot \Delta x \geq 1$, где Δp , Δx – неопределенность в определении импульса и координаты электронов соответственно. Таким образом, описание состояния микрообъекта с помощью волновой функции имеет статистический, вероятностный характер: квадрат модуля волновой функции ($|\Psi|^2$) *определяет вероятность нахождения частицы в момент времени в точке с координатами x и dx , y и dy , z и dz* . Более точным будет утверждение: $|\Psi|^2 \cdot \Delta V$ – это есть мера вероятности нахождения электрона в элементарном объеме (ΔV) атомного пространства. В квантовой механике принято представление об электроны как облаке электрического заряда с разной плотностью заряда в разных его точках. Электрон «размазан» по атомному пространству. Для той области атомного пространства с элементарным объемом ΔV , где квадрат волновой функции приобретает максимальное значение $|\Psi|_{\max}^2$, плотность заряда электронного облака максимальна, т. е. электрон в этой области реализуется наиболее часто. Данная область атомного пространства называется электронной атомной орбиталью (АО).

Энергетическое состояние электрона в атоме

Согласно принципу квантованности энергии, вся энергетическая зона вокруг ядра в атоме распадается на энергетические уровни с точно определенным запасом энергии. *Энергетический уровень* — собственные значения энергии электронов и других элементарных частиц. Всегда в атоме имеются электроны с близкими значениями энергии, которые образуют электронные слои в оболочке атома. То есть *энергетический уровень* – это электронный слой с определённым уровнем энергии находящихся на нём электронов. Каждый уровень характеризуется определённым состоянием системы или подмножеством таковых в случае вырождения, т. е. распада на подуровни (рис. 1).

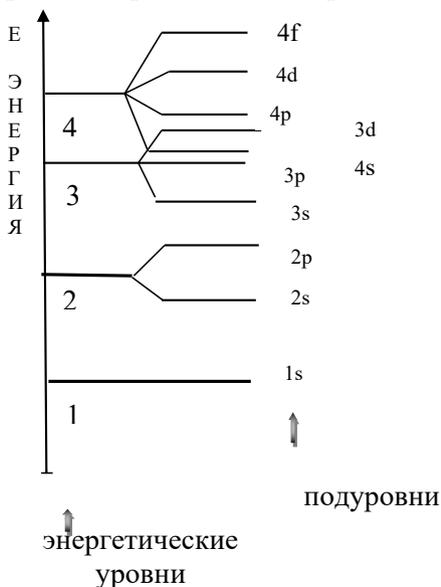


Рис. 1. Схема деления энергетической зоны оболочки атома на уровни и подуровни

Всегда в атоме имеются электроны с близкими значениями энергии, которые образуют электронные слои в оболочке атома. То есть *энергетический уровень* – это электронный слой с определённым уровнем энергии находящихся на нём электронов. Каждый уровень характеризуется определённым состоянием системы или подмножеством таковых в случае вырождения, т. е. распада на подуровни (рис. 1). Число энергетических уровней в электронной оболочке атома химического элемента равно номеру периода, в котором этот элемент расположен. *Квантовые числа* – энергетические параметры, определяющие состояние электрона и тип атомной орбитали, на которой он находится. Это целые или дробные числа, определяющие возможные значения физических величин, характеризующих кван-

товую систему. Квантовые числа отражают дискретность (квантованность) физических величин, характеризующих микросистему (например, электрон). Набор квантовых чисел, исчерпывающе описывающих микросистему, называется полным и определяется четырьмя квантовыми числами:

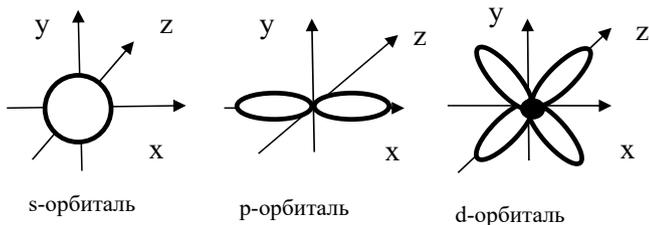


Рис. 2. Орбитали s, p, d-подуровней

I. Главное квантовое число n определяет общий запас энергии электрона. Физический смысл главного квантового числа: оно определяет степень удалённости (эффективный радиус) орбитали электрона от ядра (номер энергетического уровня); оно принимает любые целочисленные значения, начиная с 1 ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$). Эффективные радиусы электронных облаков с одинаковыми значениями главного квантового числа примерно равны, а с разными значениями n – сильно отличаются. Из-за этого электронная оболочка атома оказывается слоистой. (Точные квантово-механические расчеты показывают, что радиусы облаков одного слоя немного различаются, но эти различия незначительны).

II. Орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число l характеризует момент количества движений электрона (его импульс) на данном энергетическом уровне. Физический смысл орбитального числа: оно определяет геометрическую форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$). Каждому значению орбитального числа соответствует орбиталь особой геометрической формы (рис. 2), т. е. энергетический подуровень (табл. 7).

Квантовые числа

Таблица 7

Значение числа l	Геометрическая форма орбитали	Обозначение и название орбитали (подуровня)	Степень вырождения орбитали
0	шар	s	1
1	объемная восьмёрка	p	3
2	4-лепестковая	d	5
3	8-лепестковая	f	7

III. Магнитное квантовое число m характеризует ориентацию и направление орбитали в пространстве под действием внешних магнитных полей. Число m может иметь значения: $m = -l \dots 0 \dots +l$. Количество значений числа m для данной формы орбитали определяет количество вариантов ориентации данной

геометрической формы орбитали, т. е. степень вырождения орбитали. Например: для шаровой формы орбитали (**s** – орбитали) при $l = 0$ значение числа m может быть только одно $m = 0$, т. е. количество вариантов ориентации равно 1. Для электронов **p**-подуровня (с геометрической формой орбитали – объемной восьмеркой) и значением числа $l = 1$, число m может иметь значения: $-1, 0, +1$, т. е. три варианта ориентации: по осям x, y, z (рис. 2). Таким образом, **p**-подуровень вырожден 3-кратно: p_x, p_y, p_z .

Аналогично **d**-подуровень ($l = 2$) вырожден 5-кратно, так как число m может иметь значения $-2, -1, 0, +1, +2$, а **f** – подуровень ($l = 3$) вырожден 7-кратно ($m: -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$).

IV. Спиновое квантовое число **S** может принимать лишь два возможных значения: $+1/2$ и $-1/2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона. Обозначение электрона со спиновым числом $\mathbf{S} = +1/2$ (\uparrow) и $\mathbf{S} = -1/2$ (\downarrow).

Принципы и правила заполнения орбиталей в многоэлектронных атомах

Распределение электронов по орбиталям в многоэлектронных атомах подчиняется правилам и принципам квантовой механики.

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n, l, m, S) были бы одинаковы, т. е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположно направленными спиновыми числами $(+, -1/2)$). Если для данной орбитали известны значения чисел n, l, m (т. е. размер, форма и вариант ориентации орбитали в пространстве), то она называется квантовой орбиталью или квантовой ячейкой.

Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии). В основном состоянии каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной. Чем меньше сумма главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$), тем меньше энергия орбитали, она и заполняется в первую очередь. Если для двух подуровней сумма чисел ($n + l$) одинакова, наименьшую энергию имеет орбиталь с меньшим **n**, она и заполняется в первую очередь.

Энергия орбиталей возрастает в ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d > 4f < 6p < 7s.$$

Правило Хунда. В основном состоянии атома электроны данного подуровня должны распределяться так по квантовым ячейкам, чтобы их суммарный спин был максимален.

Количество квантовых ячеек на данном подуровне определяется вырожденностью данного подуровня, т. е. максимально возможным количеством вариантов ориентации орбитали данной формы во внешнем магнитном поле. На **s**-подуровне одна квантовая орбиталь, на **p**-подуровне три, на **d**-подуровне пять, на **f**-подуровне семь. Так как в одной квантовой ячейке может находиться максимум два электрона с антипараллельными спиновыми числами, то

максимальное количество электронов на соответствующем подуровне будет равно:

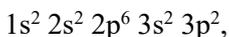
$$s^2, p^6, d^{10}, f^{14},$$

где количество электронов указывается как число (верхний индекс) справа от обозначения подуровня.

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется электронной конфигурацией атома. В основном (невозбужденном) состоянии атома все электроны удовлетворяют принципу минимальной энергии. Это значит, что сначала заполняются подуровни, для которых:

- 1) главное квантовое число n минимально;
- 2) в пределах уровня сначала заполняется s -подуровень, затем p - и лишь затем d -подуровень;
- 3) заполнение происходит так, чтобы $(n + 1)$ было минимально (правило Клечковского);
- 4) в пределах одного подуровня электроны располагаются таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален, т. е. содержал наибольшее число неспаренных электронов (правило Хунда);
- 5) при заполнении атомных орбиталей выполняется принцип Паули. Его следствием является то, что энергетическому уровню с номером n может принадлежать не более чем $2n^2$ электронов.

Электронная формула описывает распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням, существующим в электронном облаке. Такое распределение называется также *электронной конфигурацией* (электронной формулой) атома. Например, электронная формула кремния ${}_{14}\text{Si}$ с числом протонов в ядре равном 14 (порядковый номер элемента в таблице Д. И. Менделеева) имеет вид:



где большими (строчными) цифрами указаны номера энергетических уровней (главные квантовые числа соответственно равны $n = 1, n = 2, n = 3$), типы электронных орбиталей обозначены буквами ($1s 2s 2p 3s 3p$). Количество электронов указывается цифрой справа сверху (надстрочная цифра) у символа орбитали.

Все квантовые ячейки четырех подуровней заполняются максимально, а последний содержит всего два электрона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, приведенная формула соответствует *нормальному* или *стационарному* состоянию атома. В данном случае все электроны атома находятся в состояниях с минимальным запасом энергии. Если сообщить электрону в атоме дополнительную энергию, то электрон внешнего электронного слоя может перейти на другую АО с большим запасом энергии, т. е. атом окажется в *возбужденном* состоянии. Для атома кремния это процесс преобразования геометрической формы одного из $3s$ -электронов и переход этого электрона в состояние с большей энергией ($3p$). Электронная формула атома кремния ${}_{14}\text{Si}^*$ имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$. Это состоя-

ние неустойчиво, и электрон почти сразу же вернется в исходное состояние, а избыточная энергия выделится. Но если сообщенная электрону энергия достаточно велика, электрон может совсем вылететь из поля действия ядра атома, атом при этом *ионизируется*, т. е. превращается в положительно заряженный ион (катион): $\text{Э} + E_1 \rightarrow \text{Э}^+ + 1\bar{e}$. Энергия, необходимая для этого, называется *энергией ионизации атома* (E_1). Важнейшей энергетической характеристикой атома является *энергия сродства (или сродство к электрону)* (E_F). Это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, в кДж/моль; допускается внесистемная единица эВ/моль. Сродство к электрону численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации отрицательно заряженного иона, соответственно, оно также периодически изменяется в зависимости от электронной конфигурации атома.

Полусумма энергии ионизации и сродства к электрону характеризует способность атома смещать на себя общую электронную плотность химической связи и называется *электроотрицательностью* (χ):

$$\chi = 0,5(E_1 + E_F). \quad (13)$$

Наряду с электронной формулой распределение электронов по квантовым орбиталям дает электронно-графическая схема, которая является энергетической диаграммой, и в которой указываются все заполненные и вакантные орбитали атома (рис. 3).

Для характеристики свойств атомов чаще пользуются не полными электронными формулами, а краткими, описывающими только валентную структуру. Валентные электроны – это электроны, которые принимают участие в образовании атомом химических связей. В зависимости от особенностей электронной конфигурации атома это могут быть электроны только внешнего электронного слоя (s-, p-элементов), а также кроме внешних электронов в образовании химических связей могут участвовать и электроны предвнешнего энергетического уровня (электроны d-подуровня), это d- и f-элементы. Валентная формула кремния: $3s^2 3p^2$.

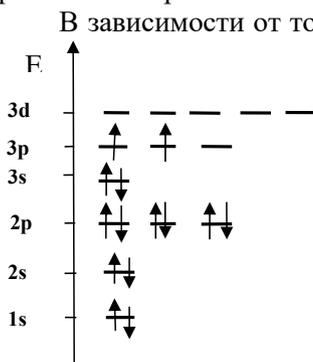


Рис. 3. Электронно-графическая схема атома кремния ${}_{14}\text{Si}$

1) s – элементы; заполняется электронами s-подуровень внешнего уровня. К ним относятся первые два элемента каждого периода. Валентными являются s-электроны внешнего уровня, общая электронная формула $n s^{1-2}$;

2) p – элементы; заполняется электронами p-подуровень внешнего уровня. Это последние шесть элементов каждого периода (кроме I периода и VII). Валентными электронами являются s- и p-электроны внешнего уровня. Общая электронная формула $n s^2, n p^{1-6}$;

3) d – элементы; заполняется электронами d-подуровень второго снаружи уровня, а на внешнем уровне находятся один или два s-электрона (у ${}_{46}\text{Pd}$ – ноль). К ним относятся элементы побочных подгрупп (B) больших периодов, расположенных между s- и p-элементами (их также называют переходными элементами). Валентными являются s-электроны внешнего уровня и d-электроны предвнешнего уровня (второго снаружи). Общая электронная формула $(n - 1) d^{1-10}, n s^2$;

4) f – элементы; заполняется электронами f-подуровень третьего снаружи уровня, а на внешнем уровне остается два s-электрона. Они расположены в VI периоде (лантаноиды) и в VII периоде (актиноиды). Общая электронная формула $(n - 2) f^{1-14} (n - 1) d^{0-2}, n s^2$.

Атомы элементов с одинаковым заполнением внешнего энергетического уровня носят название электронных аналогов. Элементы с одинаковым строением внешнего и предвнешнего энергетических уровней называют полными электронными аналогами.

Силы (F), удерживающие электроны в поле действия ядра – это электростатические силы, подчиняющиеся закону Кулона:

$$F = k \frac{|q_1| \cdot |q_2|}{r^2}. \quad (14)$$

В квантовой механике закон Кулона формулируется не при помощи понятия силы, как в классической механике, а при помощи понятия потенциальной энергии ($E_{\text{п}}$) кулоновского взаимодействия электронов и ядер атомов:

$$E_{\text{п}} = Q \cdot \frac{|q_1| \cdot |q_2|}{r^2}. \quad (15)$$

Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия ($E_{\text{п}}$) ядра атома с зарядом q_1 и электронов внешнего слоя с суммарным зарядом q_2 прямо пропорциональна произведению модулей зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними (эффективному радиусу атома – r). Q – коэффициент пропорциональности. Отсюда следует: чем меньше электронов на внешнем электронном слое, чем меньше $|q_2|$, тем менее устойчив слой, тем более вероятно проявление восстановительных (металлических) свойств, тем меньше энергия ионизации ($E_{\text{и}}$). Чем больше эффективный радиус атома (r), т. е. чем в более высоком периоде находится элемент, тем менее устойчив внешний электронный слой, тем меньше энергия ионизации ($E_{\text{и}}$) и ярче выражена металличность элемента. В основе деления всех элементов на металлические и неметаллические лежит устойчивость (завершенность) внешнего электронного уровня. Максимальной устойчивостью обладает внешний электронный слой, имеющий полностью заполненные электронами квантовые орбитали s- и p-подуровней (т. е. восемь электронов).

Правило октета утверждает, что все элементы стремятся приобрести или потерять электрон, чтобы иметь восьмиэлектронную конфигурацию ближайшего благородного газа. Так как внешние s- и p-орбитали благородных газов полностью заполнены, то они являются самыми стабильными элементами.

2.2. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Основной закон химии, *Периодический закон*, был открыт Д. И. Менделеевым в 1869 году. Современная формулировка закона:

Свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов и их электронной структуры.

Наиболее важными свойствами химических элементов, имеющими особое значение при объяснении или предсказании химического поведения элементов и образуемых ими соединений и находящаяся в периодической зависимости от порядковых номеров (т. е. зарядов ядер атомов), являются следующие:

- 1) энергия ионизации атома (E_I);
- 2) энергия сродства к электрону (E_F);
- 3) электроотрицательность (χ);
- 4) правило октета;
- 5) атомные и ионные радиусы;
- 6) степень окисления.

Физический смысл химической периодичности

Периодические изменения свойств химических элементов обусловлены повторением электронной конфигурации внешнего энергетического уровня (валентных электронов) их атомов с увеличением заряда ядра.

Графическим изображением периодического закона является периодическая таблица. Она содержит 7 периодов и 8 групп.

Периоды – горизонтальные ряды элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов.

Номер периода соответствует числу энергетических уровней в атоме элемента.

Периоды могут состоять из 2-х (первый), 8-ми (второй и третий), 18-ти (четвертый и пятый) или 32-х (шестой, седьмой) элементов, в зависимости от количества электронов на внешнем энергетическом уровне. Все периоды (кроме первого) начинаются щелочным металлом (s-элементом), а заканчиваются благородным газом с полностью заполненными квантовыми орбиталями s- и p-подуровней ($ns^2 np^6$) внешнего слоя. Металлические свойства рассматриваются, как способность атомов элементов легко отдавать электроны, а неметаллические – присоединять электроны из-за стремления атомов приобрести устойчивую электронную конфигурацию. Заполнение внешнего s-подуровня указывает на металлические свойства атома, а формирование внешнего p-подуровня – на неметаллические свойства. Увеличение числа электронов на p-подуровне (от 1 до 5) усиливает неметаллические свойства атома. Атомы с полностью сформированной, энергетически устойчивой конфигурацией внешнего электронного слоя ($ns^2 np^6$) химически инертны. В больших периодах переход свойств от активного металла к благородному газу происходит более плавно, чем в малых периодах, так как происходит формирование внутреннего $(n-1)$ d-подуровня при сохранении внешнего ns^2 подуровня. Большие периоды состоят из

четных и нечетных рядов. У элементов четных рядов на внешнем слое ns^2 -электроны, поэтому преобладают металлические свойства, и их ослабление с ростом заряда ядра невелико; в нечетных рядах формируется np -подуровень, что объясняет значительное ослабление металлических свойств.

Группы – вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. Различают главные (А) и побочные (В) подгруппы.

Главные подгруппы состоят из элементов малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены только на внешних ns - и np -подуровнях.

Побочные подгруппы состоят из элементов только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем ns -подуровне и внутреннем $(n - 1)$ d -подуровне (или $(n - 2)$ f -подуровне). В зависимости от того, какой подуровень (s -, p -, d - или f -) заполняется валентными электронами, элементы периодической системы подразделяются на s -элементы (элементы главной подгруппы I(A) и II(A) групп), p -элементы (элементы главных подгрупп III(A) – VII(A)), d -элементы (элементы побочных подгрупп (В)), f -элементы (лантаноиды, актиноиды).

В главных подгруппах сверху вниз металлические свойства усиливаются, а неметаллические ослабевают. Элементы главных и побочных групп сильно отличаются по свойствам.

Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов (и их гидратов). У высших оксидов и их гидратов элементов I(A,В) – III(A,В) групп (кроме бора) преобладают основные свойства, с V(A,В) по VII(A,В) – кислотные (табл. 8).

Таблица 8

Формулы высших оксидов и гидроксидов

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII (кроме инертных газов)
Высший оксид	$\text{Э}_2\text{O}$	ЭO	$\text{Э}_2\text{O}_3$	ЭO_2	$\text{Э}_2\text{O}_5$	ЭO_3	$\text{Э}_2\text{O}_7$	ЭO_4 (OsO_4)
Гидрат высшего оксида	ЭOH	Э(OH)_2	Э(OH)_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_3$	$\text{H}_3\text{ЭO}_4$	$\text{H}_2\text{ЭO}_4$	HЭO_4	$\text{H}_4\text{ЭO}_4$

Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений. Элементы главных подгрупп I(A) – III(A) образуют твердые вещества – гидриды (водород в степени окисления – 1), а IV(A) – VII(A) групп – газообразные. Водородные соединения элементов подгруппы IV(A) (ЭH_4) – нейтральные, V(A) подгруппы (ЭH_3) – основания, VI(A) и VII(A) подгрупп ($\text{H}_2\text{Э}$ и HЭ) – кислоты.

От положения элементов в периодической системе зависят свойства атома, связанные с его электронной конфигурацией: атомный радиус по периоду слева направо уменьшается, а в подгруппе сверху вниз возрастает. Согласно правилу октета, при движении по периодической таблице слева направо для отрыва электрона требуется больше энергии. Поэтому элементы с левой стороны таблицы стремятся потерять электрон, а с правой стороны – его приобрести. Двигаясь по периоду, энергия ионизации плавно увеличивается слева направо.

Самая высокая энергия ионизации у инертных газов. Энергия ионизации уменьшается при движении вниз по группе, так как у электронов низких энергетических уровней есть способность отталкивать электроны с более высоких энергетических уровней. Это явление названо эффектом экранирования. Благодаря этому эффекту, внешние электроны менее прочно связаны с ядром. Электроотрицательность по периоду увеличивается, а в подгруппе сверху вниз уменьшается, следовательно, максимальной электроотрицательностью обладает атом фтора (F). Надо помнить, что благородные газы не имеют электроотрицательности.

Высшая валентность элемента (за исключением O, F, элементов подгруппы меди и восьмой группы) равна номеру группы, в которой он находится. Неметалличность атома увеличивается с ростом заряда ядра в периодах, так как возрастает энергия сродства к электрону. В главных подгруппах с ростом заряда ядра нарастает металличность, так как энергия ионизации уменьшается. В связи с этим основные свойства оксидов ослабевают, а кислотные усиливаются в том же порядке – при движении слева направо и снизу вверх. При этом кислотные свойства оксидов тем сильнее, чем выше степень окисления образующего его элемента.

По периоду слева направо основные свойства гидроксидов ослабевают, по главным подгруппам сверху вниз сила оснований увеличивается. При этом если металл может образовать несколько гидроксидов, то с увеличением степени окисления металла основные свойства гидроксидов ослабевают.

По периоду слева направо увеличивается сила кислородосодержащих кислот. При движении сверху вниз в пределах одной группы сила кислородосодержащих кислот уменьшается. При этом сила кислоты увеличивается с увеличением степени окисления образующего кислоту элемента.

По периоду слева направо увеличивается сила бескислородных кислот, также она увеличивается и при движении сверху вниз в пределах одной группы.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Охарактеризуйте энергетическое состояние каждого электрона набором 4-квантовых чисел следующих электронных состояний: $4d^5, 5s^2$.

Решение

а) Привести электронно-графическую схему данных электронных состояний (рис. 4), указать номера электронов согласно очередности заполнения ими квантовых орбиталей (правило минимальных энергий). При заполнении квантовых ячеек учитывать правило Хунда.

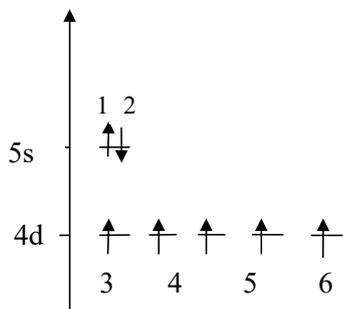


Рис. 4. Электронно-графическая схема атома

б) Заполнить таблицу значений квантовых чисел для каждого электрона (табл. 9), учитывая:

1) для s-подуровня орбитальное число равно $l = 0$, для d-подуровня $l = 2$;

2) магнитное квантовое число для s-подуровня имеет значение $m = 0$, для d-подуровня $m: -2, -1, 0, +1, +2$.

Анализ значений приведенных квантовых чисел подтверждает принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n, l, m, S) были бы одинаковы.

Таблица 9

Набор квантовых чисел для характеристики электронов

№ электрона \ Квант. число	1	2	3	4	5	6	7
	Значения квантовых чисел						
n	5	5	4	4	4	4	4
l	0	0	2	2	2	2	2
m	0	0	-2	-1	0	+1	+2
S	+1/2	-1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2

Пример 2. Укажите какому состоянию: а) основному; б) возбужденному; в) ионизированному; г) запрещенному соответствует электронная конфигурация атома хлора. Ответ необходимо обосновать.

Решение

а) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$ $_{17}\text{Cl}$ – основное состояние электронейтрального атома, все электроны находятся в состояниях с минимальной для них энергией;

б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4, 3d^1$ $_{17}\text{Cl}$ – возбужденное состояние электронейтрального атома, при энергетическом импульсе на электронную оболочку атома один из электронов с подуровня 3p переброшен на более высокую по энергии 3d орбиталь $_{17}\text{Cl}^*$;

в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4, 3d^0$ $_{17}\text{Cl}$ – так как в электронной структуре частицы недостает одного электрона на внешнем электронном слое, следовательно, частица имеет заряд Cl^+ , ионизированное состояние атома;

г) $1s^2, 2s^3, 2p^5, 3s^2, 3p^5$ $_{17}\text{Cl}$ – запрещенное состояние, так как в электронной структуре $2s^3$ нарушен принцип Паули, в структуре $2p^5$ нарушено правило наименьших энергий (правило Клечковского).

Пример 3. Укажите местоположение (период, группу, подгруппу) элемента в Периодической системе элементов, принимая во внимание, что валентные энергетические подуровни атома имеют следующие электронные конфигурации: $3d^3, 4s^2$. К какому электронному семейству относится этот элемент? Какую высшую и низшую степень окисления он может проявлять? Приведите формулы высшего и низшего оксида и гидроксида.

Решение

а) Так как значение главного квантового числа внешнего электронного слоя равно 4, следовательно, данный элемент находится в IV периоде. Поскольку валентная структура атома содержит два подуровня 3d и 4s, один из которых (3d) является подуровнем предвнешнего слоя, данный атом принадлежит побочной подгруппе (B) и относится к d-электронному семейству. Сумма электронов в валентной структуре атома равна 5, это определяет нахождение данного элемента в V(B) группе. Символ данного элемента ${}_{23}\text{V}$ (ванадий).

б) Высшая степень окисления у d-элементов первой половины декады в больших периодах (это элементы III(B) – VII(B) групп) равна номеру группы, в которой элемент находится. Высшая степень окисления ванадия равна +5, высший оксид имеет формулу V_2O_5 . Высший гидроксид проявляет явно выраженные кислотные свойства и является ванадиевой кислотой с формулой HVO_3 . Низшая степень окисления у d-элементов определяется количеством электронов на внешнем энергетическом уровне. Практически у всех d-элементов это два электрона s-подуровня внешнего слоя. Незначительное количество электронов на внешнем слое у d-элементов определяет очень низкую устойчивость внешнего электронного слоя и низкие потенциалы ионизации, следовательно, эти элементы все металлические и проявляют только положительную степень окисления. У ванадия это +2, низший оксид VO , низший гидроксид это очень слабое, плохо растворимое основание $\text{V}(\text{OH})_2$.

Пример 4. Приведите процесс электролитической диссоциации гидроксидов элементов: а) Rb; б) S. Укажите тип диссоциации (кислотный или основной).

Решение

а) Рубидий ${}_{37}\text{Rb}$ относится к s-элементам и находится в I(A) группе V периода, электронная формула внешнего слоя: $5s^1$. Гидроксиды s-элементов I(A) группы являются сильными, хорошо растворимыми основаниями, в растворе диссоциируют полностью по уравнению: $\text{RbOH} \rightarrow \text{Rb}^+ + \text{OH}^-$.

б) Сера ${}_{16}\text{S}$ – это элемент p-семейства, у которого валентной структурой является только внешний слой, и находятся эти элементы как и s-элементы в главных подгруппах. Сера находится в VI(A) группе III периода, электронная формула: $3s^2, 3p^4$. Это типичный неметалл, гидроксид которого проявляет кислотные свойства. Гидроксид серы высшей степени окисления (+6) является очень сильной кислотой, в растворе диссоциирует: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + (\text{SO}_4)^{2-}$.

Пример 5. Что такое сродство к электрону? Атомы какого элемента из 3-х (Rb, Bi, I) имеют наибольшее сродство к электрону? Ответ необходимо обосновать.

Решение

а). Сродство атома к электрону – это энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому с превращением его в отрицательный ион. Оно периодически изменяется в зависимости от электронной конфигурации атома. Сродство атомов металлов к электрону равно нулю, у атомов неметаллов сродство к электрону тем больше, чем ближе стоит элемент (неметалл) к инертному газу в периодической системе Д. И. Менделеева. Поэтому в пределах периода неметаллические свойства усиливаются по мере приближения к концу периода.

б). Атомы йода ${}_{53}\text{I}$ имеют наибольшее сродство к электрону, так как внешний электронный слой атомов йода ($5s^2, 5p^5$) наиболее близок к завершению, к образованию устойчивой восьми электронной конфигурации (*правило октета*). Следовательно, захват «чужого» электрона в этом случае является процессом экзотермическим с выделением энергии, атом превращается в отрицательно заряженный ион I^- ($5s^2, 5p^6$).

Контрольные задания

(выполняются по вариантам)

1. Охарактеризуйте энергетическое состояние каждого электрона набором 4-квантовых чисел следующих электронных состояний:

а) _____

б) _____

2. Укажите состояние (основное, возбужденное, ионизированное, запрещенное), которое соответствует электронной конфигурации атома данного элемента:

а) _____

б) _____

в) _____

3. Валентные энергетические подуровни атома имеют следующие электронные конфигурации:

а) _____

б) _____.

Укажите период, группу, подгруппу, электронное семейство элемента. Какую высшую и низшую степень окисления он может проявлять? Приведите формулы высших и низших оксидов и гидроксидов.

4. Приведите процесс диссоциации гидроксидов элементов:

а) _____;

б) _____, укажите тип диссоциации (кислотный или основной).

Ответ обоснуйте.

5. Атомы какого элемента: _____
имеют наибольшее сродство к электрону? Почему?

Варианты заданий к теме «Строение атома»

Вариант №	Задание №				
	1	2	3	4	5
1	a) $2s^2, 2p^1$ б) $4d^1, 5s^2$	a) $1s^2, 2s^1, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^7, 3s^2, 3p^0$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^0, 3p^0$	Al Al Al	a) $3d^1, 4s^2$ б) $5s^2, 5p^5$	a) Ca б) C Ca, Ga, Br
2	a) $2s^2, 2p^6$ б) $3d^2, 4s^2$	a) $1s^2, 2s^3, 2p^6, 3s^1, 3p^4$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^5, 3s^2, 3p^3$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$	P P P	a) $4d^1, 5s^2$ б) $6s^2, 6p^2$	a) Ba б) Br Ca, Au, O
3	a) $3s^2, 3p^4$ б) $3d^5, 4s^2$	a) $1s^2, 2s^1, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^3, 4s^2$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^0$	Mn Mn Mn	a) $3d^{10}, 4s^2$ б) $6s^2, 6p^5$	a) Na б) Cl Rb, Bi, I
4	a) $6s^2, 6p^3$ б) $3d^5, 4s^1$	a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^0$ в) $1s^2, 2s^3, 2p^6, 3s^0$	Na Na Na	a) $4d^3, 5s^2$ б) $3s^2, 3p^6$	a) Ba б) Si Zn, Na, Cl
5	a) $5s^2, 5p^3$ б) $3d^3, 4s^2$	a) $1s^2, 2s^1, 2p^6, 3s^1, 3p^3$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1, 3p^3$	Si Si Si	a) $4d^2, 5s^2$ б) $3s^2, 3p^4$	a) Ba б) S Na, Si, F
6	a) $4f^3, 6s^2$ б) $5s^2, 5p^4$	a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^0$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$ в) $1s^2, 2s^3, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^0$	K K K	a) $3d^3, 4s^2$ б) $3s^2, 3p^5$	a) Zr б) Br Zn, I, F
7	a) $2s^2, 2p^2$ б) $4d^5, 5s^2$	a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$ б) $1s^2, 2s^3, 2p^5, 3s^2, 3p^4$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3, 3d^2$	Cl Cl Cl	a) $4d^8, 5s^2$ б) $5s^2, 5p^3$	a) Si б) Ca Ca, P, F
8	a) $3s^2, 3p^3$ б) $4d^3, 5s^2$	a) $1s^2, 2s^1, 2p^6, 3s^2, 3p^5$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^5, 3s^2, 3p^4$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3, 3d^1$	S S S	a) $3d^2, 4s^2$ б) $2s^2, 2p^4$	a) K б) Cl K, Ca, F
9	a) $5s^2, 5p^2$ б) $3d^2, 4s^2$	a) $1s^2, 2s^1, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$	Cr Cr Cr	a) $3d^3, 4s^2$ б) $4s^2, 4p^4$	a) Sr б) As K, Si, Ga
10	a) $3s^2, 3p^3$ б) $3d^2, 4s^2$	a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$	K Mn Ar	a) $4d^2, 5s^2$ б) $5s^2, 5p^3$	a) I б) In K, Br, As
11	a) $4s^2, 4p^3$ б) $4d^2, 5s^2$	a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^1, 4s^2$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^5, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$	Sc Sc Sc	a) $3d^6, 4s^2$ б) $5s^2, 5p^3$	a) Ba б) As Sr, P, F
12	a) $4s^2, 4p^4$ б) $4d^5, 5s^2$	a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$ б) $1s^2, 2s^1, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^7, 4s^2$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^3, 4s^0$	Fe Fe Fe	a) $3d^8, 4s^2$ б) $4s^2, 4p^3$	a) Na б) P Na, P, Cl
13	a) $4f^2, 6s^2$ б) $4d^5, 5s^2$	a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^5, 3s^0, 3p^0$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^5, 3s^2, 3p^5$	S S S	a) $3d^5, 4s^2$ б) $3s^2, 3p^3$	a) Mg б) As Sr, Sn, F
14	a) $3s^2, 3p^2$ б) $3d^3, 4s^2$	a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$ б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^0, 3p^0$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1, 3p^2$	Al Al Al	a) $4d^5, 5s^2$ б) $5s^2, 5p^3$	a) Rb б) S Li, Be, F
15	a) $2s^2, 2p^2$ б) $4d^5, 5s^2$	a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ б) $1s^2, 2s^1, 2p^6, 3s^2$ в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^0$	Na Na Na	a) $3d^2, 4s^2$ б) $2s^2, 2p^4$	a) Si б) Ca Ca, P, F

Вариант №	Задание №				
	1	2	3	4	5
16	а) $3s^2, 3p^3$ б) $4d^3, 5s^2$	а) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ Ca б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ Cr в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ Ar	а) $3d^8, 4s^2$ б) $4s^2, 4p^3$	а) I б) In	K, Br, As
17	а) $6s^2, 6p^3$ б) $3d^5, 4s^1$	а) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^1, 4s^2$ Sc б) $1s^2, 2s^1, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$ Sc в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ Sc	а) $4d^2, 5s^2$ б) $5s^2, 5p^2$	а) Mg б) S	Na, P, Cl
18	а) $4s^2, 4p^3$ б) $5d^2, 6s^2$	а) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$ Fe б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^7, 4s^2$ Co в) $1s^2, 2s^2, 2p^5, 3s^2, 3p^6, 3d^9, 4s^2$ Ni	а) $3d^{10}, 4s^2$ б) $4s^2, 4p^2$	а) Cs б) S	Sr, P, F
19	а) $4s^2, 4p^3$ б) $4d^2, 5s^2$	а) $1s^2, 2s^1, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^3, 4s^2$ Mn б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ Cr в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^3, 4s^2$ V	а) $4d^3, 5s^2$ б) $6s^2, 6p^2$	а) Si б) Ba	Fr, P, Cl
20	а) $4s^2, 4p^4$ б) $3d^3, 4s^2$	а) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$ Cu б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^9, 4s^0$ Cu в) $1s^2, 2s^2, 2p^7, 3s^2, 3p^6, 3d^9, 4s^2$ Cu	а) $4d^{10}, 5s^2$ б) $2s^2, 2p^4$	а) Cl б) Ca	K, Br, As
21	а) $4s^2, 4p^4$ б) $4d^5, 5s^2$	а) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^8, 4s^2$ Ni б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^8, 4s^0$ Ni в) $1s^2, 2s^2, 2p^5, 3s^2, 3p^6, 3d^9, 4s^2$ Ni	а) $4d^3, 5s^2$ б) $5s^2, 5p^2$	а) Br б) In	Sr, Sn, F
22	а) $6s^2, 6p^2$ б) $3d^3, 4s^1$	а) $1s^2, 2s^3, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$ Zn б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^0$ Zn в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$ Zn	а) $4d^1, 5s^2$ б) $6s^2, 5p^2$	а) Fr б) I	K, Br, As
23	а) $4s^2, 4p^4$ б) $5d^3, 6s^2$	а) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^0$ P б) $1s^2, 2s^2, 2p^5, 3s^2, 3p^3$ P в) $1s^2, 2s^3, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ P	а) $5d^{10}, 6s^2$ б) $3s^2, 3p^3$	а) Mg б) S	Ca, P, F
24	а) $2s^2, 2p^2$ б) $4d^5, 5s^2$	а) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$ Fe б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^7, 4s^2$ Co в) $1s^2, 2s^2, 2p^5, 3s^2, 3p^6, 3d^9, 4s^2$ Ni	а) $4d^2, 5s^2$ б) $5s^2, 5p^2$	а) I б) In	Sr, Sn, F
25	а) $2s^2, 2p^2$ б) $4d^3, 5s^2$	а) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ Ca б) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ Mn в) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ Ar	а) $3d^{10}, 4s^1$ б) $5s^2, 5p^2$	а) Si б) Na	Sr, P, F

Раздел 3 Химическая связь и строение молекул

3.1. Ковалентная связь и её характеристики

Объяснение природы химической связи опирается на учение о строении атома. У атома на внешнем энергетическом уровне может содержаться от одного до восьми электронов. Внешние уровни атомов (кроме атомов инертных газов) завершаются в процессе химического взаимодействия. При этом образование молекул из атомов приводит к выигрышу энергии, так как молекулярное состояние более устойчиво, чем атомное (рис. 5). $E_{исх}$ – энергетический запас взаимодействующих атомов в исходном состоянии. Основным условием образования химической связи является уменьшение энергетического запаса системы (молекулы). То количество энергии, которое выделяется при этом, называется энергией химической связи.

Различают два механизма образования ковалентной связи:

Обменный механизм – в образовании связи участвуют одноэлектронные атомные орбитали, т. е. каждый из взаимодействующих атомов предоставляет в общее пользование по одному электрону. Химическая связь возникает при сближении атомов, имеющих валентные неспаренные электроны с антипараллельно направленными спинами. При достижении минимального значения потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов (рис. 5) формируется из двух одноэлектронных атомных облаков двуэлектронное молекулярное облако (МО) по схеме: $H\uparrow + H\downarrow = H\uparrow\downarrow H$ (H–H). Эта новая оболочка (МО) содержит по возможности завершённое число электронов и заменяет атомам их собственные незавершённые атомные оболочки, что переводит систему в энергетически более устойчивое состояние, причем при взаимодействии 2-х атомных орбиталей с одинаковой энергией возникает две МО, но с разными энергиями, т. е. идет расщепление энергетических уровней исходных АО.

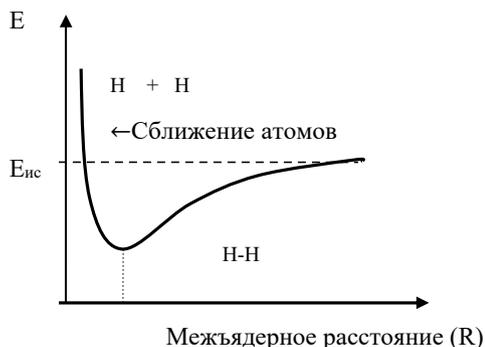


Рис. 5. Кривая изменения потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода с антипараллельными спинами

Наибольшее перекрывание электронных облаков наблюдается вдоль линии связывания атомов, т. е. на линии ядер. Химическая связь тем прочнее, чем больше область перекрывания электронных орбиталей. Соединения с ковалентной связью называют гомеополлярными, или атомными. Эта связь является двуэлектронной и двуцентровой. Если между двумя атомами одно двуэлектронное облако химической связи, то связь называют одинарной или простой. Если между двумя атомами два или три двуэлектронных облака химической связи, то такие связи назы-

вают кратными: (H — H) — простая; (O=O) (N ≡ N), (O=S=O) — кратные связи.

Донорно-акцепторный механизм

При донорно-акцепторном механизме химическая связь возникает за счет двухэлектронного облака одной частицы (донора) и вакантной орбитали другой частицы (акцептора), связь называется донорно-акцепторной или координационной связью: $\text{H}_3\text{N}\uparrow\downarrow + \square \text{H}^+ = [\text{NH}_4]^+$. В этом примере молекула аммиака является донором электронной пары, а катион водорода выступает в роли акцептора (содержит свободную орбиталь), при этом образуется катион аммония, в котором все четыре связи N — H независимо от происхождения являются равноценными по характеристикам.

Характеристиками ковалентной связи являются: *энергия, длина, насыщаемость, направленность и полярность*.

1) Энергия связи (E) — мера её прочности, определяется количеством энергии, необходимой для её разрыва, и измеряется в кДж/моль. С увеличением кратности связи энергия связи увеличивается, а длина связи уменьшается.

2) Длина химической связи (L) — это межъядерное расстояние, измеряемое в нанометрах (нм). Химическая связь тем прочнее, чем меньше её длина.

3) Под насыщенностью связи понимают способность атомов образовывать определённое количество ковалентных связей в спокойном или в возбужденном состоянии. Состояние возбуждения вызывается получением энергии извне и сопровождается увеличением числа одноэлектронных облаков на внешнем квантовом слое. При этом возбуждение возможно, если на внешнем квантовом слое есть двухэлектронные облака и вакантные орбитали. Энергия, затраченная на превращение двухэлектронных облаков в одноэлектронные в пределах одного квантового слоя, как правило, компенсируется гибридизацией атомных орбиталей и образованием дополнительных связей, так как оба эти процесса являются экзотермическими. Например, максимальная ковалентность атома бора, равная трём, реализуется в возбужденном состоянии:

${}_5\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$ — спокойное (нормальное) состояние

${}_5\text{B } 1s^2 2s^1 2p^2$ — возбуждённое состояние.

4) Направленность связи определяется областью максимального перекрытия электронных облаков атомов, образующих химическую связь, и формирует пространственную конфигурацию молекул. Направленность связи обуславливает пространственную структуру молекул, т. е. их геометрию. Рассмотрим это на примере молекулы хлороводорода. Ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрытия электронных орбиталей взаимодействующих атомов. При образовании молекулы HCl происходит перекрытие s-орбитали атома H (водорода) и p_x -орбитали атома Cl (хлора). Образовавшаяся молекула является линейной, угол связи 180° (рис. 6).

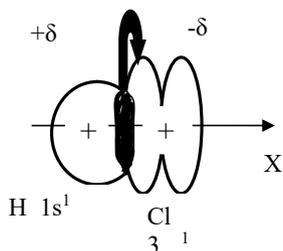


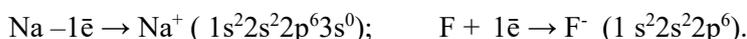
Рис. 6. Образование полярной σ -связи в молекуле HCl

5) Полярность связи обусловлена различиями в значениях относительной электроотрицательности (χ) атомов (ОЭО), её образующих. Ковалентная связь является неполярной, если электроотрицательности (χ) взаимодействующих атомов одинаковы или несущественно различаются, например, в молекулах H_2 , Cl_2 , N_2 , PV . Ковалентная связь является полярной, если образующие её атомы характеризуются различной ОЭО. Например, в молекуле HCl $\chi_{(H)} = 2,1$; $\chi_{(Cl)} = 3,1$. Общая электронная плотность в молекуле всегда сдвинута на атом более электроотрицательного атома, на котором возникает избыточный отрицательный заряд ($-\delta$), и на атоме менее электроотрицательного атома возникает избыточный заряд ($+\delta$), где $|\delta| = |\delta|$ (рис. 6). Чем больше различие в значениях ОЭО взаимодействующих атомов, тем выше полярность связи. Полярность молекулы, как и полярность связи, оценивают величиной дипольного момента μ , представляющего собой произведение длины диполя (l) на величину заряда электрона (q_e):

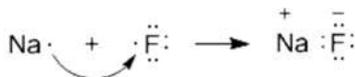
$$\mu = l \cdot q_e. \quad (16)$$

3.2. Ионная связь

Ионная связь — крайний случай поляризации ковалентной полярной связи, очень прочная химическая связь, образующаяся между атомами с большой разностью в значениях ОЭО ($\Delta\chi > 1,5$ по шкале Полинга), при которой общая электронная пара переходит преимущественно к атому с большей электроотрицательностью. Ионная или электривалентная связь осуществляется электростатическим взаимодействием между противоположно заряженными ионами. В этих случаях образуются гетерополярные или ионные соединения. Например, рассмотрим процесс образования фторида натрия из электронейтральных атомов. Атом натрия, имеющий один электрон на внешнем квантовом слое $_{11}Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, превращается в катион, а атом фтора, имеющий семь электронов на внешнем квантовом слое $_{9}F: 1s^2 2s^2 2p^5$, превращается в анион:



При образовании связи между ними оба элемента приобретают внешнюю электронную оболочку благородного газа неона ($_{10}Ne: 1s^2 2s^2 2p^6$).



Теперь в дополнение к ковалентной составляющей химической связи в молекуле $Na^+ : F^-$ добавляется еще и электростатическое притяжение между ионами натрия и фтора. Это увеличивает прочность химической связи. Однако ковалентная составляющая (стремление к октет) продолжает играть большую роль и в ионных соединениях.

Взаимное притяжение противоположно заряженных ионов формирует ионную связь. Ионная связь характеризуется ионной кристаллической решеткой, сформированной силами притяжения разноименных ионов и силами отталкивания одноименных ионов. Ионная связь характеризуется определённым типом кристаллической решетки, энергией связи, межионным расстоянием, не-

направленностью и ненасыщаемостью. Истинно ионная связь может быть образована атомами металлов и неметаллов, разница электроотрицательностей которых превышает две единицы:

$$\Delta \chi = \chi_{(1)} - \chi_{(2)},$$

где $\chi_{(1)}$ – электроотрицательность неметалла, а $\chi_{(2)}$ – электроотрицательность металла. В действительности связи не бывают абсолютно ионными, поэтому говорят о степени или доли ионности, которую можно определить опытным путём. Ионная связь характеризуется ненаправленностью в пространстве и ненасыщаемостью, так как взаимодействие ионов противоположных знаков не приводит к компенсации силовых полей. Таким образом, вследствие ненасыщаемости и ненаправленности ионные соединения представляют собой твёрдые кристаллические тела с ионным типом решетки и ионной проводимостью.

3.3. Металлическая связь

Металлическая связь – это особый вид химической связи, реализующейся в металлах, сплавах, в соединениях металлов друг с другом (интерметаллидах) и, несколько реже, в соединениях металлов с неметаллами низкой электроотрицательности. К металлам относятся $\frac{3}{4}$ части элементов Периодической системы. Это кристаллические (за исключением ртути) вещества, в узлах кристаллической решетки которых находятся положительно поляризованные атомы. Основными типами кристаллических решеток металлов являются: объемно-центрированная кубическая, гранецентрированная кубическая и гексагональная.

Современной теорией химической связи в металлах является зонная теория, которая описывает химическую связь в простых кристаллических веществах. При сближении атомов на расстояния, соизмеримые с их собственными размерами, атомные орбитали начинают видоизменяться, так как находящиеся на них электроны должны испытывать влияние не только собственного ядра, но и ядер соседних атомов, а также отталкивание соседних электронных облаков. В итоге атомные орбитали преобразуются в молекулярные. Количество возникающих

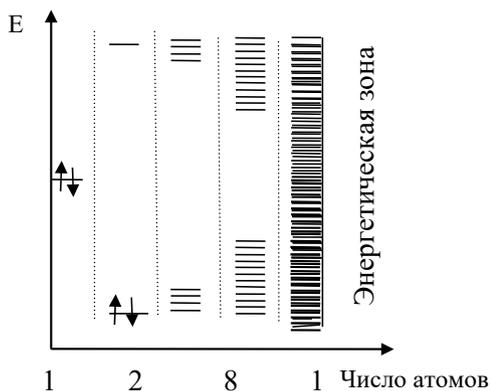


Рис. 7. Схема образования энергетической зоны кристалла

молекулярных орбиталей совпадает с числом исходных атомных орбиталей. Часть молекулярных орбиталей имеют энергию более низкую, чем у исходных атомных, а часть более высокую энергию. Если общие электроны оказываются на более низких по энергии орбиталях, то происходит выигрыш и выделение энергии. Зонная теория учитывает, что в кристаллических веществах сближенными оказываются много атомов, и возникает множество близких по энергии молекулярных орбиталей, образующих энергетические зоны (рис. 7). Молекулярные орбита-

ли в энергетической зоне заполняются по тем же принципам, что и атомные, т. е. в соответствии с принципом наименьшей энергии, принципом Паули, запрещающим находиться на одной орбитали более чем двум электронам. Если общее количество размещаемых электронов оказывается меньше, чем удвоенное число молекулярных орбиталей, то орбитали, более высокие по энергии, окажутся незанятыми, – образуется вакантная зона. Зона, заполненная электронами, называется валентной, а пустая зона более высоких энергий – зоной проводимости. Незначительные отличия в энергиях уровней валентной зоны и зоны проводимости в области их соприкосновения позволяют электронам под действием любого энергетического импульса (энергия тепловых колебаний, градиент электрического поля и др.) переходить в зону проводимости. Электроны в зоне проводимости становятся делокализованными, легко перемещаются в объеме кристалла. Совокупность таких делокализованных электронов в зоне проводимости, принадлежащая всему кристаллу в целом, называется электронным газом. Электронный газ осуществляет химическую связь в кристалле металла. Связь при этом является делокализованной и называется металлической.

Металлическая связь является ненасыщенной и ненаправленной, так как при увеличении числа взаимодействующих атомов главный признак металлической связи (делокализация электронов) не исчезает, а усиливается. Ненаправленность обусловлена шаровой симметрией облаков *s*-электронов. Вследствие этого веществам с металлической связью присущ ряд общих свойств:

а) высокая электропроводность;

б) теплопроводность;

в) так как связь между атомами поддерживает электронный газ, смещение атомных слоев относительно друг друга под действием внешних сил не приводит к полному нарушению химической связи и разрушению кристалла, а происходит только перераспределение электронной плотности в объеме кристалла – это объясняет пластичность металлов;

г) множество МО в энергетической зоне, слабо отличающихся по энергии, позволяют металлам отражать свет с любой длиной волны, поэтому металлы кажутся светло-серыми и блестящими.

Зонная теория объясняет зависимость энергии металлической связи металлов от их электронного семейства. Энергия связи определяет различия в прочности и большие отличия температур плавления и кипения металлов. Наибольшими температурами плавления (наибольшей энергией связи) отличаются *d*-металлы центральной части таблицы ПС, так как в атомах этих металлов наибольшее количество *d*-орбиталей принимают участие в образовании энергетических уровней в энергетической зоне кристалла металла. Прочность связи у металлов *s*-семейства невелика, это мягкие металлы с невысокими температурами плавления. У металлов *s*-семейства в образовании связи участвует малое число электронов. У металлов II(A)-подгруппы механическая прочность больше, чем в I(A); *p*-металлы имеют прочность большую, чем *s*-металлы, но заметно меньшую, чем *d*-элементы.

3.4. Водородная связь

Водородная связь — это своеобразная химическая связь. Она может быть межмолекулярной и внутримолекулярной. Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входит водород, ковалентно связанный с сильно электроотрицательным элементом (фтор, кислород, азот, реже хлор, сера). Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена от водорода к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объеме, то протон частично входит в электронное облако неподеленной электронной пары атома электроотрицательного элемента другой молекулы. В результате образуется связь более слабая, чем ковалентная, получившая название водородной.

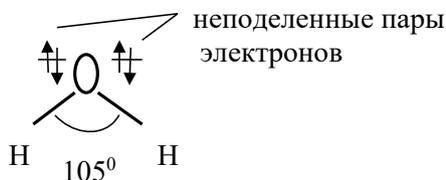


Рис. 8. Модель молекулы воды

В качестве примера рассмотрим образование водородной связи между молекулами воды. Молекула воды имеет следующее строение (рис. 8).

Две поделенные электронные пары атома кислорода участвуют в образовании двух полярных ковалентных связей с двумя атомами во-

дорода, а оставшиеся две неподеленные пары электронов играют важную роль в свойствах воды. Все заместители у атома кислорода, включая неподеленные пары, стремятся расположиться как можно дальше друг от друга.

Это приводит к тому, что молекула воды приобретает форму искаженного тетраэдра с атомом кислорода в центре. В четырех вершинах этого тетраэдра находятся два атома водорода и две неподеленные пары электронов. Молекула

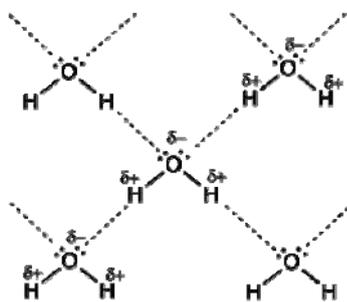


Рис. 9. Схема образования ассоциата воды

воды имеет угловое строение (угол Н—О—Н составляет около 105 градусов) и является ярко выраженным диполем с большим значением дипольного момента ($\mu = 6,13 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Ядра атомов водорода, входящие в состав молекулы воды, из-за смещения общей электронной плотности на атом кислорода почти лишаются электронного облака с «внешней» стороны по отношению к этому атому.

Результатом такого взаимодействия между атомами водорода и кислорода, входящими в состав разных молекул,

является возникновение водородной связи с образованием ассоциатов (рис. 9). Энергия водородной связи между молекулами воды составляет от 20 до 22 кДж/моль, что является достаточным для ассоциации молекул. Длина водородной связи почти в два раза превышает длину ковалентной связи О—Н в молекуле воды. Наличием водородной связи и, как следствие, способностью

к ассоциации объясняются свойства воды и иных соединений, имеющих водородные связи (плавиковая кислота HF, жидкий аммиак NH₃ и др.). Аномалии свойств, обусловленные наличием водородной связи: а) так как на разрыв водородной связи следует затратить дополнительную энергию, то температуры плавления и кипения воды характеризуются высокими по сравнению с H₂X (X = S, Se, Te) температурами плавления и кипения, если бы водородные связи отсутствовали, то вода плавилась бы при температуре –100°С, а кипела при –80°С; б) при плавлении плотность воды возрастает (наибольшее значение 1,00 г/мл она имеет при температуре 4°С), в структуре льда каждый атом кислорода связан через атомы водорода с четырьмя другими атомами кислорода – из других молекул воды (в результате образуется очень рыхлая «ажурная» структура, вот почему лед такой легкий); в) наличие водородных связей влияет и на кислотные свойства многих веществ. Фтороводородная кислота, в отличие от других галогеноводородных кислот, является слабой, так как атомы водорода связаны сразу с двумя атомами фтора, что препятствует их отщеплению (по той же причине большинство карбоновых кислот являются слабыми). Благодаря особо прочным водородным связям фтороводородная кислота – единственная одноосновная кислота, способная образовывать кислые соли, например NaHF₂.

Особенно заметную роль играют водородные связи в молекулах белковых тел и нуклеиновых кислот.

По механизму образования водородная связь может быть охарактеризована как следствие электростатического взаимодействия и донорно-акцепторного механизма.

Примеры решения типовых задач

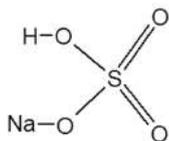
Пример 1. Для гидросульфата натрия постройте графическую формулу и укажите виды химической связи в молекуле: ионная, ковалентная, полярная, ковалентная неполярная, координационная, металлическая, водородная.

Решение



Связь O – Na – ионная; связь O – S – ковалентная полярная;

связь O – H – ковалентная полярная.



Пример 2. Определите, как меняется прочность соединений в ряду галогеноводородов с ростом заряда ядра галогена.

Решение

Прочность связи двухатомных молекул зависит от энергии связи и длины связи. Для соединений, образованных полными электронными аналогами, прочность связи определяется длиной связи. С ростом атомного радиуса в ряду: F → Cl → Br → I длина связи увеличивается, т. е. уменьшается область перекрывания электронных облаков связи, и, соответственно, прочность связи в ряду HF, HCl, HBr, HI уменьшается (сила кислоты увеличивается).

Пример 3. В каком из соединений NaI, NaBr, CsI связь является наиболее полярной?

Решение

Находим разности относительных электроотрицательностей (χ) элементов, образующих связи:

а) Na–I $\Delta\chi = \chi_{(I)} - \chi_{(Na)} = 2,21 - 1,01 = 1,20$;

б) Na–Br $\Delta\chi = \chi_{(Br)} - \chi_{(Na)} = 2,74 - 1,01 = 1,73$;

в) Cs–I $\Delta\chi = \chi_{(I)} - \chi_{(Cs)} = 2,21 - 0,86 = 1,35$.

Наиболее полярная связь в молекуле Na–Br, так как $\Delta\chi$ в данном случае максимальна.

Пример 4. Охарактеризуйте геометрию молекулы метана (CH_4).

Решение

Электронная формула атома углерода в основном состоянии показывает наличие двух одноэлектронных облаков на внешнем слое, что отвечает валентности, равной двум: ${}_6C 1s^2 2s^2 2p^2$ (рис. 10, схема 1). Вакантная орбиталь на 2p-подуровне и двухэлектронное облако на 2s-подуровне позволяет атому перейти в возбужденное состояние (${}_6C^*$), в результате чего количество одноэлектронных облаков возрастет до четырёх ${}_6C^* 1s^2 2s^1 2p^3$ (рис. 11, схема 2). По своему состоянию, в том числе энергетическому, атомы углерода в основном и в возбужденном состоянии неравноценны, но опытные данные доказывают, что все четыре валентные орбитали углерода в энергетическом отношении одинаковы. При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга.

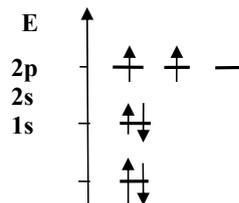


Рис. 10. Схема 1

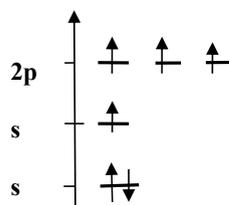


Рис. 11. Схема 2

Если принять во внимание, что устойчивому состоянию молекулы отвечает ее геометрическая структура с наименьшей потенциальной энергии, то при образовании молекулы форма и взаимное расположение атомных электронных орбиталей изменяются по сравнению с их формой и расположением в свободных атомах. Происходит преобразование (гибридизация) геометрической формы атомных орбиталей центрального атома и выравнивание их энергии, такая деформация электронных облаков приводит к более полному перекрыванию орбиталей при образовании химической связи, т. е. к образованию более прочной связи. Гибридизация затрагивает лишь внешние и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами (2s, 2p). В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в простран-

стве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания. Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона. При образовании молекулы CH_4 у атома углерода (центральный атом) происходит смешение (гибридизация) одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей, такой тип гибридизации называется sp^3 -гибридизацией (рис. 12, схема 3). В результате образуются четыре одинаковые гибридные орбитали, имеющие форму неправильной объемной восьмерки и большую электронную плотность по одну сторону ядра. Все четыре гибридные орбитали строго ориентированы в пространстве, создавая своими утолщенными «лепестками» геометрическую фигуру – *тетраэдр*, так как они расположены относительно друг друга под углом $109^\circ 28'$. Такая геометрия обеспечивает минимальное отталкивание между четырьмя связывающими парами электронов атома углерода в молекуле метана CH_4 .

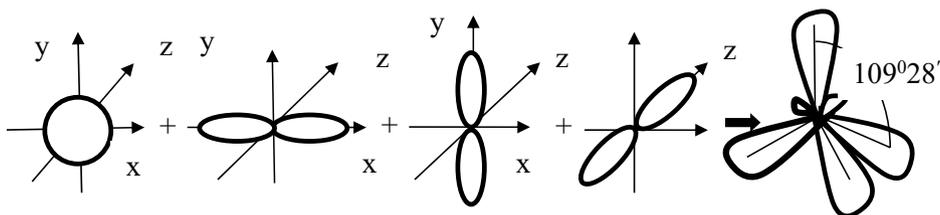


Рис. 12. Схема 3

Пример 5. Какие силы межмолекулярного взаимодействия называются диполь-дипольными (ориентационными), индукционными и дисперсионными? Объясните природу этих сил. Какова природа преобладающих сил межмолекулярного взаимодействия в каждом из следующих веществ: H_2O , HI , Ar , N_2 , NH_3 ?

Решение

Межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения (ориентационных, индукционных и дисперсионных) и сил отталкивания.

1) Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, то есть обладающими дипольными электрическими моментами (μ_1 , μ_2). Сила притяжения между двумя полярными молекулами максимальна в том случае, когда их дипольные моменты располагаются вдоль одной линии (рис. 13, схема 4). Взаимодействие диполей (диполь-дипольное взаимодействие) зависит от их взаимной ориентации, и поэтому силы дипольного взаимодействия называются ориентационными. Хаотическое тепловое движение непрерывно меняет ориентацию полярных молекул, но среднее по всевозможным ориентациям значение силы имеет определённую величину, не равную нулю. Потенциальная энергия ориентационного межмолекулярного взаимодействия ($E_{\text{ор}}$, кДж/моль) определяется по формуле

$$E_{\text{ор}} = -\theta[(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2)/r^6], \quad (17)$$

где μ_1 и μ_2 — дипольные моменты взаимодействующих молекул; Θ — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры; r — расстояние между центрами диполей.

2) Индукционные (или поляризационные) взаимодействия возникают между полярной и неполярной молекулами. Полярная молекула создаёт электрическое поле, которое поляризует молекулу с электрическими зарядами, равномерно распределёнными по объёму. В результате в неполярной молекуле индуцируется (наводится) временный дипольный момент, который определяется поляризуемостью (α) второй молекулы. Энергия межмолекулярного взаимодействия ($E_{\text{инд}}$, кДж/моль) в этом случае пропорциональна дипольному моменту (μ_1) полярной молекулы и величине поляризуемости (α_2) неполярной молекулы:

$$E_{\text{инд}} = -Q[(\vec{\mu}_1 \cdot \alpha_2)/r^6], \quad (18)$$

где Q — коэффициент пропорциональности. Эта энергия называется индукционной.

3) Между неполярными молекулами возникает дисперсионное молекулярное взаимодействие, потенциальная энергия ($E_{\text{дисп}}$, кДж/моль) которого определяется по формуле

$$E_{\text{дисп}} \equiv -(\alpha_1 \cdot \alpha_2)/r^6, \quad (19)$$

где α_1 , α_2 — поляризуемость взаимодействующих молекул. Причиной такого типа межмолекулярного взаимодействия являются различные формы движения частиц внутри молекулы (колебательные движения ядер атомов, движение электронов в поле ядра, поступательное, вращательное, колебательное движение атомов и атомных группировок в молекуле), что вызывает возникновение мгновенных диполей. Мгновенный диполь создаёт электрическое поле, поляризующее соседние молекулы, и как следствие возникает взаимодействие мгновенных диполей. Энергия межмолекулярного взаимодействия всегда отрицательна, так как результатом взаимодействия диполей может быть только сближение (сцепление) молекул (силы притяжения в квантовой механике обозначаются со знаком минус). При сравнении относительной величины различных межмолекулярных взаимодействий можно сделать вывод: а) ориентационный эффект исчезающе мал для молекул, имеющих малые дипольные моменты (CO , HI и др.), только для молекул с очень большим дипольным моментом (NH_3 , H_2O) он превышает дисперсионный эффект (в 3 раза для молекул воды); б) индукционный эффект всегда мал, его величина составляет не более 5% суммарного эффекта межмолекулярных сил; в) дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их появления не зависит от того, есть ли у молекул (атомов) постоянные дипольные моменты или нет, обычно эти силы превосходят по величине как ориентационные, так и индукционные, при взаимодействии же таких полярных молекул, как CO , HI , HBr и др., дисперсионные силы в десятки и сотни раз превосходят все остальные.

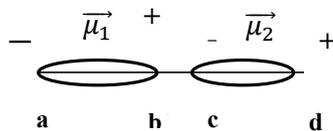


Рис. 13. Схема 4

Все три типа межмолекулярных взаимодействий одинаковым образом убывают с расстоянием:

$$\Sigma E = E_{op} + E_{инд} + E_{дисп} \equiv r^{-6}. \quad (20)$$

Из данных веществ ориентационное и индукционное взаимодействия имеют место в веществах с полярными молекулами: H_2O и NH_3 . Дисперсионное взаимодействие в веществах с неполярными и малополярными молекулами: HI , Ar , N_2 .

Контрольные вопросы и задания

Вариант 1

1. Определите, как меняется прочность связи соединений в ряду: H_2S , H_2Se , H_2Te .
2. Укажите максимальную ковалентность атома хлора.
3. Какие из предложенных соединений имеют ионный тип связи: HI , HCl , $NaCl$, KF , NH_3 , $CaCl_2$, CsF , $LiCl$? Ответ мотивируйте.
4. Какие соединения могут образовывать водородные связи: HI , HCl , H_2O , CsF , NaF , HF . Ответ мотивируйте.
5. Охарактеризуйте геометрию молекулы воды (H_2O).

Вариант 2

1. Охарактеризуйте геометрию молекулы BH_3 .
2. Какая из связей наиболее полярна: $P - H$, $N - H$, $S - H$, $Cl - H$?
3. Почему максимальная валентность кислорода равна двум, а серы – шести?
4. Какая из связей более прочная: HF , HBr , HI ?
5. Какие из предложенных атомов могут образовывать между собой ионные соединения: Na , S , Cl , K , Br ?

Вариант 3

1. Определите валентность атома серы в соединениях: SO_2 , SO_3 , H_2S , H_2SO_3 .
2. Охарактеризуйте геометрию молекулы BCl_3 .
3. Какая из связей наиболее полярна: $P - H$, $N - H$, $S - H$?
4. Приведите формулы соединений и укажите тип связи в них, если в их образовании принимали участие атомы Cl , H , Ca , Cs , F .
5. Почему максимальная валентность фтора равна единице, а хлора – семи?

Вариант 4

1. Может ли молекула простого вещества быть полярной? Ответ обосновать.
2. Приведите основное различие между ковалентной и ионной связями.

3. Почему существуют соединения, где атом серы шестивалентен? Возможно ли такое состояние для кислорода?
4. Какая связь характеризуется максимальной ионностью: CsF, NaF, HF?
5. Какова геометрия молекул H_2O и H_2S , в чем их сходство и различие?

Вариант 5

1. Как меняется прочность связи в ряду: N – Cl, P – Cl, As – Cl?
2. Какие валентности могут проявлять электронные аналоги: азот и фосфор? Какой тип связи характерен для простых веществ этих элементов?
3. Образует ли атом кальция соединение с водородом, и какой тип связи должен иметь этот гидрид?
4. Могут ли атомы металлов принимать участие в образовании ковалентной связи?
5. Какова геометрия молекулы PCl_3 ? Ответ обосновать.

Вариант 6

1. Какая из связей характеризуется наибольшей степенью ионности, если электроотрицательность элементов Cl (3,0); K (0,91); Ge (2,0); P (2,2): а) K – Cl; б) Ge – Cl; в) P – Cl.
2. Связь, осуществляемая благодаря образованию общих электронных пар, называется: а) ковалентной; б) ионной; в) водородной.
3. Ковалентная полярная связь возникает между атомами элементов: а) Cl и H; б) K и Cl; в) N и H. Приведите объяснение.
4. Какие из свободных атомов совершенно лишены способности к химическому взаимодействию: а) Ne; б) Na; в) H_2 ? Почему?
5. Какое из двух соединений ковалентное неполярное, а какое - полярное ковалентное: F-F, Cl-F? Ответ мотивируйте.

Вариант 7

1. Из данного перечня выберите вещества с ионным характером связи: H_2O , K_2O , HF, F_2O , KF, NaOH, H_2SO_4 , Na_2SO_4 . Между какими частицами существует данный тип связи?
 2. Привести валентные формулы и определить тип химической связи в следующих веществах: а) Li_2O , б) HBr, в) KBr, г) Br_2O , д) Br_2 , указать направление смещения общих электронных пар при образовании связи.
 3. Температуры (Т, К) кипения благородных газов имеют значения:
- | Газ | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|------|-----|------|------|-------|-------|-------|
| Т, К | 4,3 | 27,2 | 87,3 | 119,9 | 165,0 | 211,2 |
- Чем объясняется повышение температуры кипения с возрастанием порядкового номера благородного газа?
 4. Каким типом гибридизации атомных орбиталей азота описывается образование иона NH_4^+ и молекулы NH_3 ? Какова пространственная структура этих частиц?
 5. Как меняется прочность связи в ряду: N – Cl, P – Cl, As – Cl?

Вариант 8

1. Дипольные моменты молекул H_2O , H_2S равны соответственно 1,84 и 0,94D. Вычислите длины диполей. В какой молекуле связь более полярна? Укажите направление дипольных моментов связей в этих молекулах.

2. При взаимодействии плавиковой кислоты с тетрафторидом кремния образуется частица $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Объясните механизмы образования химической связи между атомом кремния и атомами фтора в данной частице.

3. Какие валентности могут проявлять электронные аналоги: сера и селен? Какой тип связи характерен для простых веществ этих элементов?

4. Почему максимальная валентность фтора равна единице, а хлора – семи?

5. В каком из приведенных соединений: LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 связь Э–F будет больше всего приближаться к малополярной ковалентной? Объясните.

Вариант 9

1. Связь, осуществляемая благодаря образованию общих электронных пар, называется: а) ковалентной; б) ионной; в) водородной.

2. Какие валентности могут проявлять электронные аналоги: ванадий и ниобий? Почему именно такие валентности?

3. Для гидрокарбоната натрия постройте графическую формулу и укажите виды химической связи в молекуле: ионная, ковалентная, полярная, ковалентная неполярная, координационная, металлическая, водородная. Какая из связей наиболее приближается к ионной?

4. Чем можно объяснить аномально высокую температуру кипения воды ($t_{\text{кип}}$, °C) в ряду водородных соединений халькогенов?

вещество	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
$t_{\text{кип}}$, °C	–2	–42	–60	100

5. Почему существуют соединения, где атом серы шестивалентен? Возможно ли такое состояние для кислорода?

Вариант 10

1. Энергия ионизации атомов фтора и хлора составляет соответственно 17,4 и 13,0 эВ, энергия срoдства к электрону соответственно 3,45 и 3,61 эВ. Для какого из этих элементов более характерно образование ионных соединений? Объясните.

2. Какая связь называется координационной? Какие частицы могут участвовать в образовании координационной связи: а) BF_3 и F^- ; б) NH_3 и H_2O ; в) NH_3 и Zn ?

3. Образует ли атом кальция соединение с водородом, и какой тип связи должен иметь этот гидрид?

4. Каким типом гибридизации атомных орбиталей азота описывается образование иона NH_4^+ и молекулы NH_3 ? Какова пространственная структура этих частиц?

5. Связь, осуществляемая благодаря образованию общих электронных пар, называется: а) ковалентной; б) металлической; в) водородной.

Вариант 11

1. Какая химическая связь называется водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему H_2O и HF , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем аналогичные соединения H_2S и HCl ?

2. Приведите валентные формулы соединений с ковалентной связью: хлор, метан, сероводород, вода.

3. Почему существуют соединения, где атом серы шестивалентен? Возможно ли такое состояние для кислорода?

4. Какой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионах BF_4^- и NH_4^+ ? Укажите донор и акцептор.

5. Какие валентности могут проявлять электронные аналоги: титан и цирконий, какой тип связи характерен для простых веществ этих элементов?

Вариант 12

1. Каков физический смысл металлической связи? Какие физико-механические характеристики простого вещества определяются данным типом связи?

2. Какие валентности могут проявлять электронные аналоги: цинк и кадмий? Какой тип связи характерен для простых веществ этих элементов?

3. Ковалентная полярная связь возникает между атомами элементов: а) S и H; б) Li и Cl; в) N и N. Приведите объяснение.

4. Какие из свободных атомов совершенно лишены способности к химическому взаимодействию: а) Ne; б) Na; в) H_2 ? Почему?

5. Какие из предложенных атомов могут между собой образовывать ионные соединения: Na, S, Cl, K, Br? Почему?

Раздел 4

Закономерности протекания химических процессов

4.1. Энергетика химических процессов

Любой процесс, каким бы он ни был по своей сути, всегда совершается с определенным энергетическим эффектом. Наука, изучающая взаимные превращения энергии, теплоты и работы называется термодинамикой. Химическая термодинамика – это наука, изучающая энергетику химических и фазовых превращений, а также направление и глубину протекания процессов в физико-химических системах.

Система – это совокупность материальных объектов, находящихся во взаимосвязи и взаимозависимости и отделенных от окружающей среды поверхностью раздела. Совокупность одинаковых по составу, структуре и свойствам участков системы называется фазой. Фаза – часть системы, однородная по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела фаз.

Общими физическими параметрами системы являются:

- 1) общий энергетический запас (E , Дж);
- 2) масса (m , кг);
- 3) давление (P , Па);
- 4) температура (T , К);
- 5) объем (V , м³).

Классификация термодинамических систем: а) гомогенные и гетерогенные системы (по отсутствию или наличию межфазной границы); б) изолированные, закрытые, открытые системы (по возможности обмена системы с окружающей средой тепловой энергией, веществом и информацией); в) однородные и неоднородные системы (по количеству компонентов в системе).

Состояние системы характеризуется ее физическими и химическими свойствами. Свойства, выбранные в качестве независимых переменных, называются параметрами состояния. Величина, определяемая этими параметрами, однозначно характеризующая систему и независимая от пути ее перехода из одного состояния в другое, называется функцией состояния.

Термодинамическими функциями состояния являются:

1) внутренняя энергия (U). Характеризует общий запас энергии в системе, исключая кинетическую энергию системы как целого и ее потенциальную энергию в поле внешних сил, если $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{исх}} > 0$ то внутренняя энергия системы возрастает;

2) энтальпия (H). Характеризует общее энергосодержание системы или изменение энтальпии (ΔH) – тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении (P-const, изобарный процесс),

$\Delta H > 0$ тепло поглощается, эндотермическая реакция;

$\Delta H < 0$ тепло выделяется, экзотермическая реакция;

3) энтропия (S). Характеризует меру термодинамической вероятности системы, беспорядка (неупорядоченности) системы. Возможность протекания эн-

дотермических процессов обусловлена изменением энтропии, ибо в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса увеличивается $\Delta S > 0$ (второй закон термодинамики);

$\Delta S > 0$ степень беспорядка возрастает;

$\Delta S < 0$ степень беспорядка уменьшается;

4) свободная энергия Гиббса (G) или изобарно-изотермический потенциал. Характеризует часть энергии системы, идущую на совершение полезной работы:

$\Delta G = -A$, при постоянных давлении и температуре ($P, T - \text{const}$);

$\Delta G > 0$ энергия поглощается, самопроизвольное протекание реакции в данных условиях невозможно;

$\Delta G < 0$ энергия выделяется, реакция в данных условиях протекает самопроизвольно;

5) свободная энергия Гельмгольца (F) или изохорно-изотермический потенциал. Характеризует часть энергии, идущую на совершение полезной работы при $V, T - \text{const}$:

$\Delta F > 0$ энергия поглощается, $\Delta F < 0$ энергия выделяется.

В общем случае при переходе системы из одного состояния в другое внутренняя энергия изменяется одновременно как за счет совершения работы, так и за счет передачи теплоты.

Первый закон термодинамики является обобщением закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы и является справедливым для систем с любым числом структурных единиц. Он формулируется следующим образом:

Количество теплоты (Q), сообщаемое термодинамической системе, равно сумме изменения ее внутренней энергии (ΔU) и работы (A), совершаемой системой против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A. \quad (21)$$

Если работа совершается внешними силами над термодинамической системой, то первый закон термодинамики можно записать в виде уравнения:

$$Q + A = \Delta U. \quad (22)$$

То количество теплоты (Q), которое выделяется либо поглощается в ходе реакции, называется тепловым эффектом процесса. В термохимическом правиле знаков для теплоты положительной считают теплоту, отдаваемую системой $Q > 0$ (экзотермический процесс), а отрицательной – теплоту, получаемую системой $Q < 0$ (эндотермический процесс), т. е. знаки перед Q и ΔU в математическом выражении для первого закона термодинамики противоположны.

Применение первого закона термодинамики для определения тепловых эффектов процессов, протекающих в различных условиях:

1. Изохорные процессы.

Так как объем системы постоянный ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$), следовательно, работа системы против внешних сил отсутствует ($A = P \cdot \Delta V = 0$). Тепловой эф-

фekt будет определяться только изменением внутренней энергии $Q_V = \Delta U$ или в термодинамической системе знаков: $Q_V = -\Delta U$.

2. Изобарные процессы.

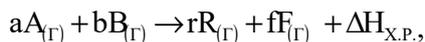
Процесс протекает при постоянном давлении ($P = \text{const}$), при этом система совершает работу по изменению своего объема ($A = P \cdot \Delta V$). Сумма внутренней энергии системы и работы определяет ту часть энергии системы, которая доступна для преобразования в теплоту при определенном постоянном давлении, т. е. энтальпию (H) или энергию расширенной системы, $H = U + P \cdot V$. Изменение энтальпии в изобарном процессе будет определяться $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$ или $\Delta H = \Delta U + A$. Следовательно, тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии процесса, взятого с обратным знаком: $Q_P = -\Delta H$.

Тип процесса: 1. изохорный, $V = \text{const}$; 2. изобарный, $P = \text{const}$.

Термодинамическая функция, определяющая тепловой эффект процесса и название процесса

$\Delta U > 0, Q_V < 0$ эндотермический процесс	$\Delta H > 0, Q_P < 0$ эндотермический процесс
$\Delta U < 0, Q_V > 0$ экзотермический процесс	$\Delta H < 0, Q_P > 0$ экзотермический процесс

Термодинамические уравнения реакций – это уравнения, в которых около символов химических соединений указываются агрегатные состояния этих соединений или кристаллографическая модификация, и в правой части уравнения указываются численные значения тепловых эффектов ($\Delta H_{X.P.}$), а стехиометрические коэффициенты могут иметь нецелочисленные значения. Пример термодинамического уравнения гомогенного процесса в общем виде:



где a, b, r, f – стехиометрические коэффициенты газообразных веществ A, B, R, F , участвующих в процессе, соответственно.

Формула пересчета теплового эффекта изобарного процесса (ΔH) на изохорные условия (ΔU):

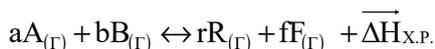
$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT, \quad \Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT, \quad (23a, 23б)$$

где $\Delta \nu$ – изменение числа молей газообразных веществ в системе в результате процесса, т. е. разность сумм стехиометрических коэффициентов только перед газообразными веществами в конце и начале процесса: $\Delta \nu = \sum (v)_{\text{кон}} - \sum (v)_{\text{исх}}$.

Термодинамические законы

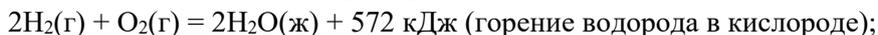
Первый из них, закон Ломоносова – Лавуазье – Лапласа, формулируется следующим образом:

Тепловой эффект прямой реакции всегда равен по абсолютной величине тепловому эффекту обратной реакции, но противоположен по знаку.



$$| \overline{\Delta H_{X.P.}} | = | - \overline{\Delta H_{X.P.}} | \quad (24)$$

Это означает, что при образовании любого соединения выделяется (поглощается) столько же энергии, сколько поглощается (выделяется) при его распаде на исходные вещества. Например:



$2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 572 \text{ кДж} = 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ (разложение воды электрическим током).

Закон Ломоносова – Лавуазье – Лапласа является следствием закона сохранения энергии.

Второй закон термодинамики был сформулирован в 1840 г. российским химиком, академиком Г. И. Гессом:

Тепловой эффект реакции зависит только от природы веществ и их агрегатного состояния в начале процесса и в его конце и не зависит от промежуточных стадий процесса.

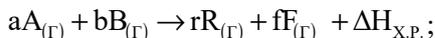
В термодинамических расчетах используются следствия закона Гесса:

I следствие

Первое следствие из закона Гесса описывается уравнением

$$\Delta H_{\text{X.P.}} = \sum(v\Delta H^0_{298})_{\text{KOH}} - \sum(v\Delta H^0_{298})_{\text{ИСХ}}, \quad (25)$$

где v – количество молей вещества (стехиометрический коэффициент в уравнении процесса перед данным веществом); $\sum(v\Delta H^0_{298})_{\text{KOH}}$, $\sum(v\Delta H^0_{298})_{\text{ИСХ}}$ – суммы стандартных тепловых эффектов образования конечных и исходных веществ реакции. Теплота образования вещества (ΔH^0_{298} , кДж/моль) – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ (см. в таблице термодинамических потенциалов). Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю. За стандартные условия приняты давление 101,32 кПа, температура 298 К.



$$\Delta H_{\text{X.P.}} = f\Delta H^0_{298}(\text{F}) + r\Delta H^0_{298}(\text{R}) - a\Delta H^0_{298}(\text{A}) - b\Delta H^0_{298}(\text{B}).$$

II следствие

Второе следствие из закона Гесса описывается уравнением

$$\Delta H_{\text{X.P.}} = \sum(v\Delta H^{\text{CT}}_{298})_{\text{ИСХ}} - \sum(v\Delta H^{\text{CT}}_{298})_{\text{KOH}}, \quad (26)$$

$$\Delta H_{\text{X.P.}} = a\Delta H^{\text{CT}}_{298}(\text{A}) + b\Delta H^{\text{CT}}_{298}(\text{B}) - r\Delta H^{\text{CT}}_{298}(\text{R}) - f\Delta H^{\text{CT}}_{298}(\text{F}),$$

где $\Delta H^{\text{CT}}_{298}$ – стандартный тепловой эффект сгорания соответствующего вещества (стандартная энтальпия сгорания). Теплота сгорания вещества ($\Delta H^{\text{CT}}_{298}$, кДж/моль) – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

Второй закон термодинамики – закон, определяющий возможность самопроизвольного протекания процесса и его пределов. Этот закон имеет вероятностный и статистический характер и вполне справедлив только для макросистем с очень большим количеством (N) структурных единиц или микросостояний. Микросостояние – состояние каждой структурной единицы вещества, которое характеризуется определенными координатами и энергетическим им-

пульсом. Направление самопроизвольного процесса определяется вторым законом термодинамики как переход системы от менее вероятного к более вероятному состоянию. А отклонения поведения системы от второго закона термодинамики тем более возможны, чем меньше частиц содержится в данной системе. Вероятность каждого макросостояния пропорциональна числу микросостояний, через совокупность которых оно осуществляется. Это число называется термодинамической вероятностью W .

В качестве меры термодинамической вероятности (W) состояния системы во втором законе термодинамики используется термодинамический потенциал – энтропия S , Дж/моль·К (мера хаоса в системе). В соответствии с уравнением Л. Больцмана, величина энтропии связана с термодинамической вероятностью состояния системы (W):

$$S = k \ln W, \quad (27)$$

где $k = R/N_a = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж/град – постоянная Больцмана. В процессах передачи тепловой энергии существуют фактор интенсивности (это градиент температуры) и фактор емкости – энтропия. Термодинамическая вероятность (W) любой системы может быть рассчитана с использованием методов статистической физики. Величина энтропии в системе является функцией количества структурных единиц (N) и температуры (T):

$$S = f(N, T).$$

Значение энтропии в любой системе, находящейся не при абсолютном нуле только положительно, а изменение энтропии в том или ином процессе может быть и положительно, и отрицательно: $S^0_{298} > 0$, $\Delta S > 0$ и $\Delta S < 0$, S^0_{298} , Дж/моль·град.

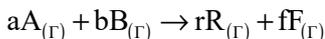
Известны различные формулировки второго закона термодинамики:

- 1) *Невозможность самопроизвольного перехода тепла от менее нагретого тела к более нагретому.*
- 2) *Невозможность создания вечного двигателя второго рода, т. е. машины, которая периодически при постоянной температуре превращает тепло среды в работу.*

Расчет изменения энтропии при протекании химического процесса

Изменение энтропии химического процесса равно алгебраической сумме стандартных энтропий участников реакций с учетом их стехиометрических коэффициентов, причем энтропия продуктов реакции берутся со знаком плюс, а энтропия исходных веществ – со знаком минус.

Для реакции, протекающей по следующему уравнению:



$$\Delta S_{х.р.} = rS^0_{298}(R) + fS^0_{298}(F) - aS^0_{298}(A) - bS^0_{298}(B)$$

В общем виде

$$\Delta S_{х.р.} = \Sigma(\nu S^0_{298})_{кон} - \Sigma(\nu S^0_{298})_{исх} \quad (28)$$

В закрытых и изолированных системах самопроизвольное протекание процесса всегда идет с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$), и пределом протекания процесса является: $S \rightarrow S_{\max}$.

В открытых системах весь энергетический запас системы ($H = L + G$) можно разделить на две составляющие: а) связанная энергия ($L = T \cdot S$), которая обуславливает жесткие связи в самой системе и которая не может быть переведена в работу (A); б) свободная энергия (G)_{р,т}, за счет которой система совершает работу при самопроизвольном протекании процесса. То есть $\Delta G = -A$, а так как $A > 0$, то $\Delta G < 0$. Это основное условие самопроизвольного протекания процесса. (ΔG)_{р,т} (кДж/моль) является важнейшей характеристической функцией любого процесса в открытой системе и называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. В открытой системе при протекании изобарно-изотермического процесса изменения термодинамических потенциалов системы связаны в уравнение:

$$\Delta G_{X.P.} = \Delta H_{X.P.} - T \cdot \Delta S_{X.P.}, \quad (29)$$

которое является уравнением энергетического баланса системы. Рассчитать $\Delta H_{X.P.}$ и $\Delta S_{X.P.}$ для стандартных условий можно по I следствию из закона Гесса. Энергия Гиббса является критерием направленности самопроизвольного химического процесса и предела его протекания.

Пределом протекания процесса является стремление системы к состоянию равновесия при $\Delta G = 0$. Состояние системы называют равновесным, если все параметры остаются постоянными во времени, и в системе отсутствуют потоки вещества и энергии. В состоянии равновесия энтальпийный фактор ($\Delta H_{X.P.}$) и энтропийный ($T \cdot \Delta S_{X.P.}$) равны по значению: $\Delta H_{X.P.} = T_{\text{равн.}} \cdot \Delta S_{X.P.}$. Можно рассчитать температуру равновесного состояния, приняв, что $\Delta H_{X.P.}$ и $\Delta S_{X.P.}$ не зависят от температуры:

$$T_{\text{равн.}} = \Delta H_{X.P.} / \Delta S_{X.P.} \quad (30)$$

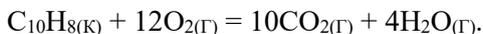
Примеры решения типовых задач

Пример 1

Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления ($\Delta H_{X.P.}$) одного моля нафталина ($C_{10}H_8$) в открытой калориметрической бомбе ($P = \text{const}$) при 298 К с образованием воды и оксида углерода (IV). На какую величину будет отличаться тепловой эффект этого процесса, если его проводить в закрытом сосуде ($V = \text{const}$) ($\Delta U_{X.P.}$), и водяной пар не конденсируется?

Решение

Уравнение процесса окисления нафталина:



Тепловые эффекты образования (ΔH°_{298}) исходных и конечных веществ в стандартном состоянии при 298 К находим в справочнике. Учитываем, что теплота образования простого вещества ($\Delta H^{\circ}_{298 \text{пр.в.}}$) равна нулю ($\Delta H^{\circ}_{298}(C_{10}H_8) = 78,1$ кДж/моль; $\Delta H^{\circ}_{298}(CO_2) = -393,5$ кДж/моль; $\Delta H^{\circ}_{298}(H_2O_{(Г)}) = -241,8$ кДж/моль).

а) Определим $\Delta H_{X.P.}$, используя первое следствие из закона Гесса:

$$\Delta H_{X.P.} = 10 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 4 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(Г)}) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{C}_{10}\text{H}_8),$$

$$\Delta H_{X.P.} = 10 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-241,8) - 78,1 = -4981,3 \text{ (кДж/моль)}.$$

Процесс, протекающий в открытом сосуде, является изобарным ($P = \text{const}$), следовательно, $\Delta H_{X.P.}$ является тепловым эффектом изобарного процесса.

б) Для определения теплового эффекта ($\Delta U_{X.P.}$) изохорного процесса ($V = \text{const}$) (т. е. в закрытом сосуде) воспользуемся формулой пересчета: $\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT$. Изменение числа молей ($\Delta \nu$) газообразных веществ в системе равно: $\Delta \nu = \nu(\text{H}_2\text{O}) + \nu(\text{CO}_2) - \nu(\text{O}_2)$; $\Delta \nu = 4 + 10 - 12 = 2$.

$$\Delta U_{X.P.} = -4961,3 - 2 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -4986,2 \text{ (кДж/моль)}.$$

Ответ: тепловой эффект процесса в изохорных условиях будет больше на 4,9 кДж.

Пример 2

Будет ли возрастать беспорядок в системе, если в ней из газообразных хлористого водорода и аммиака образуется кристаллический хлористый аммоний? Каков знак изменения энтропии? Чему равно изменение энтропии этой системы, если образуется 5,35 г хлорида аммония в стандартных условиях?

Решение

Записываем уравнение процесса: $\text{NH}_3_{(Г)} + \text{HCl}_{(Г)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(К)}$.

1) Из уравнения следует, что процесс идет с уменьшением числа молей (ν) вещества ($\Sigma \nu_{\text{исх.}} = 2$, $\Sigma \nu_{\text{кон.}} = 1$), кроме того, исходные вещества газообразные, а продукт – кристаллическое вещество. Следовательно, беспорядок в системе должен уменьшаться, уменьшается и энтропия системы, как мера беспорядка ($\Delta S < 0$). Для химической реакции изменение энтропии ($\Delta S_{X.P.}$) рассчитаем, используя значения абсолютных энтропий веществ как справочных данных: $S_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{Cl}_{(К)}) = 95,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3_{(Г)}) = 192,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $S_{298}^{\circ}(\text{HCl}_{(Г)}) = 186,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. Используем уравнение:

$$\Delta S_{X.P.} = S_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{Cl}_{(К)}) - S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3_{(Г)}) - S_{298}^{\circ}(\text{HCl}_{(Г)}),$$

$$\Delta S_{X.P.} = 95,9 - 192,6 - 186,8 = -283,5 \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К)}.$$

2) Данный расчет проведен с учетом образования 1 моля хлористого аммония. Для ответа на поставленный вопрос необходимо найденную величину умножить на количество молей образующегося хлористого аммония:

$$\Delta S = \Delta S_{X.P.} \cdot \nu(\text{NH}_4\text{Cl}), \quad \Delta S = -283,5 \cdot (5,35/53,5) = -28,3 \text{ (Дж/К)}.$$

Ответ: $\Delta S_{X.P.} < 0$, $\Delta S = -28,3 \text{ Дж/К}$.

Пример 3

Определите возможность процесса восстановления оксида железа (III) до свободного металла в атмосфере оксида углерода (II) в стандартных условиях.

Решение

Записываем уравнение процесса: $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(К)} + 3 \text{CO}_{(Г)} = 2 \text{Fe}_{(К)} + 3 \text{CO}_2_{(Г)}$.

Для стандартных условий $T = 298 \text{ К}$. Тепловые эффекты образования (ΔH°_{298}) и значения абсолютных энтропий (S°_{298}) исходных и конечных веществ в стандартном состоянии находим в справочнике:

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{CO}_2(\Gamma)) = -393,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta H^{\circ}_{298}(\text{CO}(\Gamma)) = -110,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta H^{\circ}_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{К})) = -822,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; S^{\circ}_{298}(\text{CO}_2(\Gamma)) = 213,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}; S^{\circ}_{298}(\text{Fe}(\text{К})) = 27,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}; S^{\circ}_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{К})) = 87,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}; S^{\circ}_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{К})) = 87,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$

Условием самопроизвольного протекания процесса является отрицательное изменение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), рассчитать которое можно по уравнению: $\Delta G_{\text{Х.Р.}} = \Delta H_{\text{Х.Р.}} - T \cdot \Delta S_{\text{Х.Р.}}$. Учитывая, что реакция протекает в стандартных условиях, рассчитаем $\Delta H_{\text{Х.Р.}}$ и $\Delta S_{\text{Х.Р.}}$ по первому следствию из закона Гесса при восстановлении 1 моля Fe_2O_3 .

$$\text{а) } \Delta H_{\text{Х.Р.}} = 3 \cdot \Delta H^{\circ}_{298}(\text{CO}_2(\Gamma)) - 3 \cdot \Delta H^{\circ}_{298}(\text{CO}(\Gamma)) - \Delta H^{\circ}_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{К})),$$

$$\Delta H_{\text{Х.Р.}} = 3 \cdot (-393,5) - 3 \cdot (-110,5) - (-822,7) = -26,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{б) } \Delta S_{\text{Х.Р.}} = 3 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{CO}_2(\Gamma)) + 2 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{Fe}(\text{К})) - 3 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{CO}(\Gamma)) - S^{\circ}_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{К})),$$

$$\Delta S_{\text{Х.Р.}} = 3 \cdot 213,7 + 2 \cdot 27,2 - 3 \cdot 197,3 - 87,5 = 16,1 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К},$$

$$\Delta G_{\text{Х.Р.}} = -26,3 - 298 \cdot 16,1 \cdot 10^{-3} = -31,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Ответ: Так как $\Delta G_{\text{Х.Р.}} < 0$, следовательно, реакция восстановления в стандартных условиях возможна.

Пример 4

Определите изменение внутренней энергии при испарении 0,50 кг воды при 290 К, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов. Удельная теплота парообразования ($\Delta H^{\text{уд}}_{\text{исп.}}$) при данной температуре составляет 2451 Дж/г (2,451 кДж/г).

Решение

Уравнение процесса: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$.

а) Испарение – это эндотермический фазовый переход, для которого изобарный тепловой эффект: $\Delta H_{\text{исп.}} > 0$. Рассчитываем тепловой эффект испарения 0,500 кг воды: $\Delta H_{\text{исп.}} = \Delta H^{\text{уд}}_{\text{исп.}} \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, $\Delta H_{\text{исп.}} = 2,451 \cdot 500 = 1225,50 \text{ кДж}$.

б) Изменение внутренней энергии ($\Delta U_{\text{исп.}}$) определяем, используя формулу пересчета теплового эффекта с изобарных на изохорные условия:

$$\Delta U_{\text{исп.}} = \Delta H_{\text{исп.}} - \Delta \nu RT,$$

где $\Delta \nu$ – изменение числа молей газообразных веществ в системе, в результате процесса будет определяться тем количеством молей воды, которые находятся в начале процесса в жидкой фазе и переходят в газ; R – газовая постоянная, её значение $8,31 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$:

$$\Delta \nu = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}), \Delta \nu = 500/18 = 27,78 \text{ моль};$$

$$\Delta U_{\text{исп.}} = 1225,50 - 27,78 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 290 = 1158,55 \text{ кДж}.$$

Ответ: $\Delta U_{\text{исп.}} = 1158,55 \text{ кДж}$.

Пример 5.

При какой температуре система, в которой протекает процесс: $2\text{NO}_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)}$, приходит к состоянию равновесия? В какую сторону надо сдвинуть температуру, чтобы в ней протекало преимущественно прямое направление процесса? Возможно ли прямое направление процесса в стандартных условиях? Принять, что изменения термодинамических функций процесса от температуры не зависят.

Решение

Уравнение процесса: $2\text{NO}_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)}$.

Тепловые эффекты образования (ΔH°_{298}) и значения абсолютных энтропий (S°_{298}) исходных и конечных веществ в стандартном состоянии находим в справочнике: $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{NO}_{2(\Gamma)}) = 33,5$ кДж/моль; $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{NO}_{(\Gamma)}) = 90,3$ кДж/моль;

$S^{\circ}_{298}(\text{NO}_{2(\Gamma)}) = 240,3$ Дж/моль·К; $S^{\circ}_{298}(\text{NO}_{(\Gamma)}) = 210,7$ Дж/моль·К; $S^{\circ}_{298}(\text{O}_{2(\Gamma)}) = 205,2$ Дж/моль·К.

$\Delta H_{X.P.}$, $\Delta S_{X.P.}$ находим по первому следствию из закона Гесса:

а) $\Delta H_{X.P.} = 2 \Delta H^{\circ}_{298}(\text{NO}_{(\Gamma)}) - 2 \Delta H^{\circ}_{298}(\text{NO}_{2(\Gamma)})$, $\Delta H_{X.P.} = 2 \cdot 90,3 - 2 \cdot 33,5 = 113,6$ кДж (так как $\Delta H_{X.P.} > 0$, прямое направление процесса является эндотермическим);

б) $\Delta S_{X.P.} = 2 S^{\circ}_{298}(\text{NO}_{(\Gamma)}) + S^{\circ}_{298}(\text{O}_{2(\Gamma)}) - 2 S^{\circ}_{298}(\text{NO}_{2(\Gamma)})$, $\Delta S_{X.P.} = 2 \cdot 210,7 + 205,2 - 2 \cdot 240,3 = 146,0$ Дж/К = $0,146$ кДж/К;

в) Для состояния равновесия $\Delta G_{X.P.} = 0$, отсюда: $\Delta H_{X.P.} = T_{\text{равн.}} \cdot \Delta S_{X.P.}$,

$T_{\text{равн.}} = \Delta H_{X.P.} / \Delta S_{X.P.}$, $T_{\text{равн.}} = 113,6 / 0,146 = 778$ К;

г) $\Delta G_{298} = \Delta H_{X.P.} - T_{\text{ст.}} \cdot \Delta S_{X.P.}$, $\Delta G_{298} = 113,6 - 298 \cdot 0,146 = 70,1$ кДж.

Ответ: $T_{\text{равн.}} = 778$ К; так как прямое направление процесса является эндотермическим ($\Delta \vec{H}_{X.P.} > 0$), то для протекания прямого направления процесса температуру от равновесного значения необходимо увеличить; так как $\Delta G_{298} > 0$, то в стандартных условиях прямое направление процесса невозможно.

Контрольные вопросы и задания

Вариант 1

1. Для реакции $\text{MgO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Mg}(\text{OH})_{2(к)}$ укажите условие (P-const или V-const), при котором тепловой эффект реакции будет большим. Возможен ли этот процесс в стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетом.

2. Определите изменение внутренней энергии при испарении 250 г воды при 290 К, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов. Удельная теплота парообразования при данной температуре составляет 2451 Дж/г.

3. Возможно ли устойчивое существование оксида меди (II) в атмосфере водорода? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

4. Сколько теплоты выделится при сжигании 920 г этанола? Запишите термохимическое уравнение данной реакции.

5. С помощью термодинамических расчетов на примере реакций

$\text{SnO}_2(\text{к}) + \text{Sn}(\text{к}) = 2\text{SnO}(\text{к})$ и $\text{PbO}_2(\text{к}) + \text{Pb}(\text{к}) = 2\text{PbO}(\text{к})$ ответьте на вопрос об устойчивых степенях окисления олова и свинца в закрытой системе при температуре 300 К.

Вариант 2

1. Найдите тепловой эффект процесса получения 5,5 кг хлористого метила (CH_3Cl) из газообразных метана и хлора. Процесс протекает в закрытом сосуде (автоклаве) при 298 К.

2. Возможно ли устойчивое существование оксида меди (II) в атмосфере водорода? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

3. Определите изменение энтропии при плавлении 82 г NaF (фтористый натрий), если энтальпия плавления равна 33,45 кДж/моль, а температура плавления 996⁰С.

4. Найдите массу метана, при полном сгорании которой (с образованием жидкой воды) выделяется теплота, достаточная для нагревания 100 г воды от 20 до 30⁰С. Мольную теплоемкость воды принять равной 75,3 Дж/моль·К.

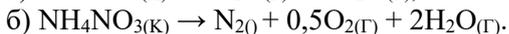
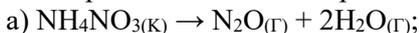
5. При взаимодействии метана и сероводорода образуются газообразный водород и жидкий сероуглерод (CS_2). Вычислите изменение энтальпии и энтропии процесса в стандартных условиях. Определите температуру начала прямой реакции.

Вариант 3

1. Водяной газ представляет собой смесь равных объемов водорода и оксида углерода (II). Найдите количество теплоты, выделяющейся при сжигании 112 л водяного газа, взятого при нормальных условиях.

2. Вычислите изменение внутренней энергии при испарении 32 г метанола при температуре кипения 65,7⁰С, если удельная теплота испарения составляет 1,104 кДж/г.

3. Нитрат аммония может разлагаться по двум направлениям:



Термодинамическим расчетом подтвердите, какая из приведенных реакций наиболее вероятна в стандартных условиях.

4. Возможно ли восстановление в стандартных условиях оксида алюминия водородом? При какой температуре эта реакция теоретически становится возможной?

5. Найдите изменение энтропии открытой системы, если в ней протекает процесс разложения фосгена по уравнению: $\text{COCl}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$, и разлагается только 50 % содержащегося фосгена.

Вариант 4

1. Найдите количество теплоты, выделяющейся при взрыве 8,4 л гремучего газа, взятого при нормальных условиях.

2. Рассчитайте изменение энтропии для реакции полного окисления 32 г сернистого газа кислородом в стандартных условиях в открытой системе.

3. Термодинамическим расчетом докажите, протекает ли прямой процесс в системе: $\text{SO}_2(\text{г}) + 0,5\text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{SO}_3(\text{г})$ в стандартных условиях. При какой температуре он становится возможным?

4. Возможно ли существование в природных условиях Земли свободного металлического натрия? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

5. Рассчитайте изменение внутренней энергии при испарении 1 кг воды при 423 К, если теплота испарения при этой температуре равна 2110 кДж/кг. Считать пар идеальным газом.

Вариант 5

1. Какое количество тепла поглощается или выделяется в час на обогатительной фабрике при обжиге сульфидной руды цинка (ZnS) до получения оксида цинка, если производительность фабрики составляет 100 кг руды в час?

2. Будет ли возрастать беспорядок в системе, если в ней из газообразных хлористого водорода и аммиака образуется кристаллический хлористый аммоний? Каков знак изменения энтропии при этом? Чему равно изменение энтропии этой системы, если образуется 5,35 г хлористого аммония в стандартных условиях?

3. Определите тепловой эффект, изменение энтропии и изменение внутренней энергии системы, в которой происходит испарение 3,1 кг жидкого метиламина (CH_5N) при 298 К, если мольное изменение энтальпии в данном фазовом переходе составляет 24,28 кДж/моль.

4. Какая степень окисления для свинца наиболее устойчивая при стандартных условиях в системе: $\text{PbO}(\text{к}) + 0,5\text{O}_2(\text{г}) = \text{PbO}_2(\text{к})$? Докажите термодинамическим расчетом.

5. При какой температуре начинается процесс разложения карбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ? В сторону увеличения или уменьшения надо сдвинуть температуру от равновесного значения, чтобы процесс пошел только в прямом направлении? Возможен ли этот процесс при стандартной температуре?

Вариант 6

1. Сколько теплоты выделится при сжигании 580 г жидкого ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)? Запишите термохимическое уравнение данной реакции.

2. Определите возможность процесса восстановления оксида железа (III) до свободного металла в атмосфере оксида углерода (II) в стандартных условиях.

3. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления одного моля нафталина (C_{10}H_8) в открытой калориметрической бомбе при 298 К с образованием газообразной воды и диоксида углерода. На какую величину будет отличаться тепловой эффект этого процесса, если его проводить в закрытом сосуде и водяной пар не конденсируется?

4. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием до свободного металла при стандартных условиях: CaO , FeO , CuO , PbO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ? Докажите термодинамическими расчетами.

5. При 298 К энтропия ромбической серы $S^0_{(Sp)} = 32,04$ Дж/моль · К, а моноклинной $S^0_{(Sm)} = 32,68$ Дж/моль · К. Энтальпии сгорания соответственно равны: $\Delta H^{cr}_{(Sp)} = -297,9$ кДж/моль; $\Delta H^{cr}_{(Sm)} = -298,2$ кДж/моль. Рассчитайте, возможно ли превращение $S_p \rightarrow S_m$ при 298 К.

Вариант 7

1. Термит (смесь: 75% Al + 25% Fe₂O₃) используется для термической сварки стальных изделий. Какое количество теплоты выделяется, если используется термит массой 1 кг?

2. При какой температуре начинается процесс разложения карбоната бария на оксиды? В какую сторону (увеличения или уменьшения) надо сдвинуть температуру от равновесного значения, чтобы процесс протекал только в прямом направлении?

3. Возможно ли восстановление никеля из его оксида водородом до свободного металла при 298 К? При какой температуре эта реакция становится возможной? Ответ подтвердите расчётом.

4. Определите тепловой эффект, изменение энтропии и изменение внутренней энергии системы, в которой происходит испарение 3,1 кг жидкого метиламина (CH₃N) при 298 К, если мольное изменение энтальпии в данном фазовом переходе составляет 24,28 кДж/моль.

5. Термодинамическим расчетом докажите, какая степень окисления серы наиболее устойчива при стандартных условиях в системе $2SO_{3(г)} + S_{(к)} \leftrightarrow 3SO_{2(г)}$.

Вариант 8

1. Для реакции $CH_{4(г)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)} + 2H_{2(г)}$ укажите условие ($P = \text{const}$ или $V = \text{const}$), при котором тепловой эффект будет бóльшим. Возможен ли процесс в стандартных условиях?

2. Вычислить изменение внутренней энергии при испарении 119,5 г хлороформа (CHCl₃) при температуре кипения 334,3 К, если мольная теплота испарения составляет 29,52 кДж/моль.

3. При какой температуре начинается процесс разложения карбоната магния на оксиды? В какую сторону (увеличения или уменьшения) надо сдвинуть температуру от равновесного значения, чтобы процесс протекал только в прямом направлении?

4. Возможно ли существование в природных условиях Земли свободного металлического алюминия? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

5. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием до свободного металла при стандартных условиях: MgO, FeO, CuO, NiO, Fe₂O₃? Докажите термодинамическими расчетами.

Вариант 9

1. Какое количество тепла поглощается или выделяется в час на обогатительной фабрике при обжиге сульфидной руды меди (CuS) до получения оксида меди (II), если производительность фабрики составляет 100 кг руды в час?

2. При 298 К энтропия ромбической серы $S^0_{(Sp)} = 32,04$ Дж/моль · К, а моноклинной $S^0_{(Sm)} = 32,68$ Дж/моль · К. Энтальпии сгорания соответственно равны: $\Delta H^{cr}_{(Sp)} = -297,9$ кДж/моль; $\Delta H^{cr}_{(Sm)} = -298,2$ кДж/моль. Рассчитайте, возможно ли превращение $S_p \rightarrow S_m$ при 298 К.

3. Сколько теплоты выделится при сжигании 58,0 г жидкого ацетона (C_3H_6O)? Запишите термохимическое уравнение данной реакции.

4. Термодинамическим расчетом определите, какая степень окисления серы наиболее устойчива при стандартных условиях в системе $2SO_{3(Г)} + S_{(К)} \leftrightarrow 3SO_{2(Г)}$.

5. Будет ли возрастать беспорядок в системе, если в ней из газообразных хлористого водорода и аммиака образуется кристаллический хлористый аммоний? Каков знак изменения энтропии при этом? Чему равно изменение энтропии этой системы, если образуется 53,5 г хлористого аммония в стандартных условиях?

Вариант 10

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления одного моля нафталина ($C_{10}H_8$) в открытой калориметрической бомбе при 298 К с образованием газообразной воды и диоксида углерода. На какую величину будет отличаться тепловой эффект этого процесса, если его проводить в закрытом сосуде, и водяной пар конденсируется?

2. Определите массу серного колчедана (FeS_2), окисленного до оксидов серы (IV) и железа (III) при стандартной температуре, если количество теплоты, выделившейся при этом, составило 6884,5 кДж.

3. При какой температуре начинается процесс разложения гидроксида магния на оксид магния и воду (пар)? В какую сторону (увеличения или уменьшения) надо сдвинуть температуру от равновесного значения, чтобы процесс протекал только в прямом направлении?

4. Возможно ли восстановление никеля из его оксида водородом до свободного металла при 298 К? При какой температуре эта реакция становится возможной? Ответ подтвердите расчётом.

5. Нитрат аммония может разлагаться по двум направлениям:

а) $NH_4NO_{3(К)} \rightarrow N_2O_{(Г)} + 2H_2O_{(Г)}$; б) $NH_4NO_{3(К)} \rightarrow N_2 + 0,5O_{2(Г)} + 2H_2O_{(Г)}$.

Термодинамическим расчетом подтвердите, какая из приведенных реакций наиболее вероятна в стандартных условиях.

Вариант 11

1. Найдите массу метана, при полном сгорании которой (с образованием жидкой воды) выделяется теплота, достаточная для нагревания 1000 г воды от 20 до 30°C. Мольную теплоемкость воды принять равной 75,3 Дж/моль · К.

2. Термит (смесь: 75% Al + 25% Fe_2O_3) используется для термической сварки стальных изделий. Какое количество теплоты выделяется, если используется термит массой 0,5 кг?

3. Найдите изменение энтропии открытой системы, если в ней протекает процесс разложения фосгена по уравнению: $\text{COCl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$, и разлагается только 50 % содержащегося фосгена.

4. При какой температуре начинается процесс разложения карбоната бария на оксид бария и углекислый газ? В сторону увеличения или уменьшения надо сдвинуть температуру от равновесного значения, чтобы процесс пошел только в прямом направлении? Возможен ли этот процесс при стандартной температуре?

5. Определите тепловой эффект, изменение энтропии и изменение внутренней энергии системы, в которой происходит испарение 6,2 кг жидкого метиламина (CH_5N) при 298 К, если молярное изменение энтальпии в данном фазовом переходе составляет 24,28 кДж/моль.

Вариант 12

1. Найдите тепловой эффект процесса получения 0,55 кг хлористого метила (CH_3Cl) из газообразных метана и хлора. Процесс протекает в открытой системе ($P = 101,32$ кПа) при 298 К.

2. Определите тепловой эффект, изменение энтропии и изменение внутренней энергии системы, в которой происходит испарение 3,1 кг жидкого метиламина (CH_5N) при 298 К, если молярное изменение энтальпии в данном фазовом переходе составляет 24,28 кДж/моль.

3. Термодинамическим расчетом докажите, протекает ли прямой процесс в системе: $\text{SO}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{SO}_{3(\text{г})}$ в стандартных условиях. При какой температуре он становится возможным?

4. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием до свободного металла при стандартных условиях: NiO , FeO , CuO , SnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ? Доказать термодинамическими расчетами.

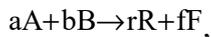
5. При взаимодействии метана и сероводорода образуются газообразный водород и жидкий сероуглерод (CS_2). Вычислить изменение энтальпии и энтропии процесса в стандартных условиях. Определить температуру начала прямой реакции.

4.2. Кинетика химических процессов и химическое равновесие

Формальная кинетика

Химическая кинетика рассматривает скорости и механизмы протекания химических реакций. Основными параметрами, от которых зависит скорость реакции (v), являются: природа реагирующих веществ, концентрация веществ в системе, температура и наличие катализатора. При кинетическом исследовании определяют изменение концентрации веществ (dC) во времени (τ). Скорость химической реакции – это число элементарных актов взаимодействия веществ, происходящих в единицу времени, в единице объема (для гомогенных реакций) или на единицу поверхности межфазной границы (для гетерогенных реакций).

Для реакций, описываемых стехиометрическим уравнением



где a, b, r, f – стехиометрические коэффициенты веществ A, B, R, F , участвующих в процессе, истинная скорость (v) выражается соотношением:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dC_B}{d\tau} = +\frac{1}{r} \cdot \frac{dC_R}{d\tau} = +\frac{1}{f} \cdot \frac{dC_D}{d\tau}. \quad (31)$$

Зависимость скорости реакции от природы и концентрации реагирующих веществ выражается *кинетическим уравнением процесса* и является частным случаем закона действующих масс:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (32)$$

где k – константа скорости реакции, C_A, C_B – концентрации веществ A и B .

При постоянной температуре ($T = \text{const}$) скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем концентрация каждого вещества взята в степени, равной соответствующему коэффициенту перед данным веществом в уравнении процесса.

Численное значение константы скорости реакции (k) или нулевой скорости процесса (при $T = \text{const}$ и $C_A, C_B = 1$ моль/л) определяется только природой взаимодействующих веществ.

Сумма показателей степени молярных концентраций веществ в кинетическом уравнении называется порядком реакции (n). Это строго экспериментальная величина, показывающая характер зависимости скорости реакции от концентрации. Порядок реакции связан с механизмом и молекулярностью реакции. Молекулярность реакции определяется количеством частиц, одновременно вступающих в акт химического взаимодействия. Реакция, в результате которой молекулы исходных веществ непосредственно превращаются в молекулы продуктов реакции, называется элементарной или простой. Молекулярность таких реакций максимально может равняться трем. Реакции, уравнения которых содержат большое число частиц, протекают по сложному механизму, т. е. являются последовательными, параллельными, последовательно-параллельными и т. д. Сложные реакции представляют собой совокупность элементарных реакций или стадий. Общая скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной стадии процесса, которая называется лимитирующей.

Для элементарных реакций молекулярность и порядок обычно совпадают, а для реакций различной молекулярности закон действующих масс будет выражаться различным образом:

а) для реакций нулевого порядка, которые протекают с постоянной скоростью в течение длительного времени, за счет большого избытка исходного вещества и, следовательно, постоянства его концентрации:

$$-\frac{dC_\tau}{d\tau} = k$$

или в интегральном виде

$$k = C_0/\tau;$$

б) для реакций первого порядка:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_A \quad (33)$$

или в интегральном виде:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_{0,A}}{C_{\tau,A}}, \quad \tau_{1/2} = 0,693/k; \quad (34a, 34б)$$

где C_0, C_{τ} – исходная концентрация реагента и концентрация в момент времени τ , соответственно, время полураспада ($\tau_{1/2}$) (время, в течение которого исходная концентрация вещества уменьшается вдвое) будет определяться: $\tau_{1/2} = 0,5 \cdot C_0/k$;

в) для реакций второго порядка, если начальные концентрации исходных веществ одинаковы ($C_{0,A} = C_{0,B} = C_0$):

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_A^2 \quad (35a)$$

или в интегральном виде:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C_{\tau}}{C_0 \cdot C_{\tau}}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}; \quad (35б, 35в)$$

г) для реакций второго порядка, если начальные концентрации исходных веществ неодинаковы ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$):

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_A \cdot C_B, \quad (36a)$$

в интегральной форме:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{C_{0,A} - C_{0,B}} \cdot \ln \frac{C_{\tau,A} \cdot C_{0,B}}{C_{\tau,B} \cdot C_{0,A}}; \quad (36б)$$

д) для реакций третьего порядка, если начальные концентрации исходных веществ одинаковы:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_A^3 \quad (37a)$$

или в интегральном виде:

$$k = \frac{1}{2\tau} \cdot \left[\frac{1}{C_{\tau}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right], \quad \tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2}. \quad (37б, 37в)$$

Зависимость скорости реакции от температуры

Влияние температуры на скорость реакции приближенно выражается *правилом Вант-Гоффа*: скорость реакции при увеличении температуры на 10° для большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза:

$$\gamma_{10}^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \frac{k_2}{k_1}, \quad (38)$$

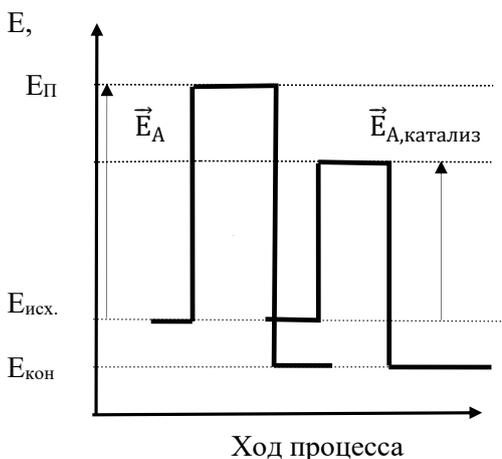


Рис. 14. Энергетическая диаграмма

Для процессов, подчиняющихся правилу Вант-Гоффа, энергия активации и температурный коэффициент связаны уравнением:

$$E_A = 0,1 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \gamma. \quad (39B)$$

Любой процесс, в зависимости от природы реагирующих веществ, имеет свой энергетический порог. Только те частицы, которые имеют запас энергии, соизмеримый с энергией порога ($E_{\text{п}}$), при столкновении вступают во взаимодействие с разрывом химических связей и образованием новых связей, т. е. образуются новые вещества. Тот избыток энергии по сравнению с энергией исходного состояния системы ($E_{\text{исх.}}$), который позволяет реагирующим частицам достичь энергетического порога, называется энергией активации (E_A) (рис. 14). В зависимости от величины энергии активации реакции протекают с различной скоростью. Если энергия активации очень низкая, реакция протекает с очень большой скоростью (реакции взрыва). Реакции с очень большой энергией активации протекают очень медленно (распад трансурановых элементов в земной коре). Понизить энергию активации системы (\vec{E}_A), а следовательно, увеличить скорость реакции, можно, применив положительный катализатор. Катализатор – это вещество участвующее в процессе, но на последней стадии выделяющееся в неизменном виде. В присутствии катализатора механизм реакции изменяется так, что это приводит к понижению энергии активации реакции ($\vec{E}_{A,\text{катализ}}$) (рис. 14) и увеличению скорости реакции, иногда во много тысяч раз.

В гетерогенных системах на скорость реакции, кроме перечисленных выше факторов, влияет степень дисперсности (степень раздробленности – k'') конденсированной (твердой) фазы и скорость переноса вещества в системе (k'''). Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, является величиной постоянной (const), и она входит в константу скорости гетерогенного процесса в виде условной единицы: $k = k' \cdot k'' \cdot k'''$, где k' – константа скорости химического

где k_1, k_2 – константы скорости при температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$); γ – температурный коэффициент скорости ($2 \leq \gamma \leq 4$).

Зависимость скорости реакции от температуры в широком интервале температур выражается уравнением Аррениуса, которое в интегральной форме имеет вид:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}, \quad (39a)$$

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (39б)$$

где E_A – энергия активации; k_0 – предэкспоненциальный множитель.

взаимодействия. Для гетерогенной реакции в общем виде $aA_{(к)} + bB_{(г)} = dD_{(г)}$ кинетическое уравнение можно записать:

$$v = k \cdot C_B^b. \quad (39г)$$

Химическое равновесие

Устойчивое равновесное состояние термодинамических систем характеризуется следующими общими условиями:

1) неизменностью равновесного состояния системы при сохранении внешних условий;

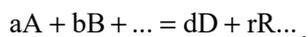
2) подвижностью равновесия (самопроизвольным восстановлением равновесия после прекращения внешнего воздействия, вызвавшего незначительное отклонение системы от положения равновесия);

3) динамическим характером равновесия, т. е. установлением и сохранением его вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;

4) возможностью подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон;

5) минимальным значением изменения изобарно-изотермического или изохорно-изотермического потенциалов ($\Delta G = 0; \Delta F \rightarrow 0$). Выражением этих условий является закон действия масс (константы равновесия).

Для химической реакции в общем виде:



протекающей в газовой фазе в изобарно-изотермических условиях, константа равновесия равна:

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b}; \quad K_P = \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad K_N = \frac{N_D^d \cdot N_R^r}{N_A^a \cdot N_B^b}, \quad K_V = \frac{v_D^d \cdot v_R^r}{v_A^a \cdot v_B^b}, \quad (40)$$

где C_i, P_i, N_i, v_i – равновесные значения концентраций веществ (C_i , моль/л), парциальных давлений (P_i , кПа), мольных долей (N_i), числа молей соответственно (v_i , моль).

Константа равновесия, выраженная через парциальные давления компонентов газовой смеси, связана с константами K_C, K_N, K_V соотношениями:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta v} = K_N \cdot P^{\Delta v} = K_V \cdot \left(\frac{P}{\Sigma v_i}\right)^{\Delta v}, \quad (41)$$

где P – общее давление в системе; Δv – изменение числа молей газа в реакции, $\Delta v = (d+r) - (a+b)$; Σv_i – сумма числа молей компонентов в равновесной газовой смеси: $\Sigma v_i = v_A + v_B + v_D + v_R$.

Параметры твердых и жидких веществ, участвующих в реакции наряду с газами, не входят в выражение для констант равновесия (их активности равны единице) и поэтому не принимаются в расчет при вычислении Δv и Σv_i .

По значению константы равновесия реакции можно рассчитать состав равновесной смеси, т. е. определить максимально возможный, или теоретический, выход продукта. Константу равновесия можно выразить через равновесную степень превращения (α) одного из веществ, участвующих в реакции. Степень превращения исходного вещества можно рассчитать по формуле:

$\alpha_i = \Delta v/v_i^0$. В соответствии с уравнением химической реакции можно выразить равновесный состав смеси, используя степень превращения.

Например, для реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ за исходный состав можно принять 1 моль азота и, соответственно, 3 моль водорода. Если степень превращения азота обозначить через α , то равновесный состав газовой смеси можно представить следующим образом:

$$\begin{array}{r} 1. (1-\alpha) \text{ моль } N_2 \\ 2. (3-3\alpha) \text{ моль } H_2 \\ 3. 2\alpha \text{ моль } NH_3 \\ \hline \Sigma v = 4 - 2\alpha. \end{array}$$

Сумма молей в равновесной газовой смеси (Σv) будет равна:

$$\Sigma v = (1 - \alpha) + (3 - 3\alpha) + 2\alpha = 4 - 2\alpha.$$

Изменение числа молей в реакции будет равно $\Delta v = 2 - 3 - 1 = -2$.

$$K_P = K_v \cdot \left(\frac{P}{\Sigma v_i}\right)^{\Delta v}, \quad K_P = \frac{(2\alpha)^2 \cdot (4-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (3-3\alpha)^3 \cdot P^2};$$

$$K_v = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (3-3\alpha)^3}.$$

В основе термодинамического расчета констант равновесия и равновесных выходов продуктов *лежит уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа*:

$$\Delta G_{P,T} = RT \ln \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^a \cdot P_B^b} - RT \ln K_P, \quad (42)$$

где P_D, P_R, P_A, P_B – произвольные парциальные давления продуктов реакции и исходных веществ.

Для стандартного состояния системы, уравнения химического сродства имеют вид:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P. \quad (43)$$

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением *изобары Вант-Гоффа* в дифференциальном виде:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (44)$$

Допуская, что в небольшом интервале температур $\Delta H = \text{const}$; $\ln K_P = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$, для расчета константы равновесия можно применить уравнение $\ln \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}} = \frac{\Delta H_{298}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$, где $K_{P,1}$ и $K_{P,2}$ – константы равновесия при температурах T_1 и T_2 , соответственно. Если подставить в последнее уравнение $T_1 = 298\text{K}$, то получим выражение $\ln K_{P,T} = \ln K_{P,298} + \frac{\Delta H_{298}^0}{R \cdot 298} - \frac{\Delta H_{298}^0}{RT}$, которое с учетом уравнения изотермы (уравнение химического сродства) $\ln K_{P,298} = -\Delta G_{298}^0 / (R \cdot 298)$ принимает вид:

$$\ln K_{P,T} = \frac{1}{298R} \cdot (\Delta H_{298}^0 - \Delta G_{298}^0) - \frac{\Delta H_{298}^0}{RT}. \quad (45)$$

Значения ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 рассчитывают по закону Гесса.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Константа скорости реакции омыления этилацетата (вещество А) едким натром (вещество В) при 298 К равна 2,38, концентрации веществ выражены в моль/л, а время – в минутах. Вычислите время, необходимое для омыления 50% этилацетата ($\Delta C_A = \alpha_A$), если смешать 1 л раствора эфира концентрацией (C'_0) 0,05 моль/л с 1 л раствора NaOH концентрацией (C'_0) 0,05 моль/л. Молекулярность и порядок реакции совпадают.

Решение

Уравнение процесса: $A + B = D + R$. Реакция является бимолекулярной, следовательно, реакцией второго порядка. Концентрации эфира и щелочи равны, поэтому используем кинетическое уравнение для реакции второго порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C_\tau}{C_0 \cdot C_\tau} \text{ или } k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\Delta C}{C_0 \cdot C_\tau}, \text{ где } C_\tau = C_0 - \Delta C_A \text{ это концентрация вещества по истечении времени } \tau.$$

Так как объем смеси равен 2 л, то за счет разбавления начальная концентрация эфира будет равна: $C_{0,A} = C'_0 / 2 = 0,025$ моль/л, а так как прошло омыление 50% эфира, то к моменту времени τ концентрация эфира (C_τ) стала равна 0,0125 моль/л. Время реакции будет определяться:

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{C'_{0,A} - C_\tau}{C'_{0,A} \cdot C_\tau} = \frac{1}{2,38} \cdot \frac{0,025 - 0,0125}{0,025 \cdot 0,0125} = 16,8 \text{ мин.}$$

Ответ: $\tau = 16,8$ мин.

Пример 2. Реакция первого порядка $A_2 \rightarrow A + A$ проходит на 30% за 35 мин. Рассчитайте скорость реакции (в моль/л·мин) при исходной концентрации реагирующего вещества 0,01 моль/л в начале реакции и по истечении 35 мин.

Решение

1) Используя кинетическое уравнение первого порядка, находим константу скорости или нулевую скорость процесса при $\tau = 0$: $k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_{0,A}}{C_{\tau,A}}$, где

$$C_{\tau,A} = C_{0,A} - \Delta C_A, \quad C_{\tau,A} = 0,01 - 0,003 = 0,007 \text{ моль/л.}$$

$$k = \frac{1}{35} \cdot \ln \frac{0,01}{0,007} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л·мин.}$$

2) Скорость по истечении 35 мин рассчитываем по уравнению:

$$v_\tau = k \cdot C_{\tau,A}, \quad v_{35} = 1,02 \cdot 10^{-2} \cdot 0,007 = 0,71 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л·мин.}$$

Ответ: $k = 1,02 \cdot 10^{-2}$ моль/л·мин;

$$v_{35} = 0,71 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л·мин.}$$

Пример 3. Для химической реакции $A \rightarrow B$ константа скорости реакции равна 0,5 моль/л·ч, начальная концентрация вещества А равна 1 моль/л. Вычислите степень превращения ($\alpha = \Delta C = C_0 - C_\tau$) вещества А за 1 ч, если реакция

идет по: а) первому порядку; б) по второму порядку. Как зависит степень превращения от порядка реакции?

Решение

Степень превращения (α) это изменение концентрации реагирующего вещества: $\alpha_A = \Delta C_A = C_{0,A} - C_{т,A}$.

а) Для реакции первого порядка, согласно уравнению $k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_{0,A}}{C_{т,A}}$, находим: $0,5 = \frac{1}{1} \cdot \ln \frac{1}{1-\alpha}$; $\alpha_a = 0,39$ моль/л.

б) Для реакции второго порядка используем уравнение $k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\Delta C}{C_0(C_0 - \Delta C)}$, $0,5 = \frac{1}{1} \cdot \frac{\alpha}{1(1-\alpha)}$, $\alpha_b = 0,33$ моль/л.

Ответ: $\alpha_a = 0,39$ моль/л, $\alpha_b = 0,33$ моль/л; чем выше порядок реакции, тем меньше степень превращения, тем медленнее идет реакция.

Пример 4. Константа скорости превращения свекловичного сахара меняется с температурой следующим образом:

T, К.....	293	303	323
$k \cdot 10^4$, мин ⁻¹	2,758	10,980	137,400.

Вычислите температурный коэффициент превращения сахара для каждого температурного интервала и средний температурный коэффициент в пределах от 293 до 323 К.

Решение.

Температурный коэффициент скорости реакции (γ) определяется по правилу Вант-Гоффа: $\gamma_{10}^{\frac{T_2-T_1}{10}} = \frac{k_2}{k_1}$.

а) Для температурного интервала 293К ÷ 303К

$$\gamma_1^{10} = \frac{10,98 \cdot 10^{-4}}{2,758 \cdot 10^{-4}}, \quad \gamma_1 = 3,985 \approx 4.$$

б) Для температурного интервала 303К ÷ 323К

$$\gamma_2^{10} = \frac{137,400 \cdot 10^{-4}}{10,980 \cdot 10^{-4}}, \quad \gamma_2 = 3,537.$$

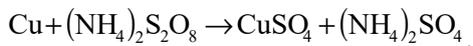
в) Для температурного интервала 293К ÷ 323К

$$\gamma_3^{10} = \frac{137,400 \cdot 10^{-4}}{2,758 \cdot 10^{-4}}, \quad \gamma_3 = 3,679.$$

$$\gamma_{\text{ср}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3}{3} = 3,734.$$

Ответ: $\gamma_{\text{ср}} = 3,734 \approx 4$.

Пример 5. Определите энергию активации реакции:



если константа скорости с температурой меняется следующим образом:

T, К.....	293,2	313,2	333,2
$k \cdot 10^3$, л/(моль мин).....	9,60	18,16	39,96.

Решение

Находим энергию активации (E_A , в кДж/моль) по уравнению:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}.$$

Для температурного интервала от 293,2 до 313,2 К

$$E_A = \frac{\ln(18,16 \cdot 10^{-3} / 9,6 \cdot 10^{-3}) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 293,2 \cdot 313,2}{313,2 - 293,2} = 24,33 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

для интервала температур от 313,2 до 333,2 К

$$E_A = \frac{\ln(39,96 \cdot 10^{-3} / 18,16 \cdot 10^{-3}) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 313,2 \cdot 333,2}{333,2 - 313,2} = 34,21 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

для интервала температур от 293,2 до 333,2 К

$$E_A = \frac{\ln(39,96 \cdot 10^{-3} / 9,6 \cdot 10^{-3}) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 293,2 \cdot 333,2}{333,2 - 293,2} = 28,95 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$E_{A, \text{сред.}} = \frac{24,33 + 34,21 + 28,95}{3} = 29,17 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Ответ: $E_{A, \text{сред.}} = 29,17$ кДж/моль.

Пример 6. Константа равновесия реакции $\text{H}_{2(\text{Г})} + \text{I}_{2(\text{Г})} = 2 \text{HI}_{(\text{Г})}$ при 693 К $K_C = 50,25$. Вычислите массу образующегося иодида водорода, если в сосуд вместимостью 1 л введено 846 г йода и 21,2 г водорода.

Решение

Уравнение процесса: $\text{H}_{2(\text{Г})} + \text{I}_{2(\text{Г})} = 2 \text{HI}_{(\text{Г})}$.

1) Определим количество молей исходных веществ по формуле: $\nu = m/M$, $\nu_0(\text{H}_2) = 21,2/2 = 0,0106$ моль, $\nu_0(\text{I}_2) = 846/254 = 0,0033$ моль.

Число молей иодида водорода в исходном состоянии равно нулю ($\nu_0(\text{HI}) = 0$). Изменение числа молей ($\Delta \nu$) йода и водорода к моменту равновесия будет одинаковым (исходя из уравнения процесса), принимаем его за x : $\Delta \nu(\text{H}_2) = \Delta \nu(\text{I}_2) = x$, а равновесное число молей HI будет определяться удвоенным изменением числа молей H_2 или I_2 : $\nu_{\text{равн.}}(\text{HI}) = 2 \cdot \Delta \nu = 2x$. Равновесное число молей остальных веществ в системе составит:

$$\nu_{\text{равн.}}(\text{H}_2) = \nu_0(\text{H}_2) - x = (0,0106 - x) \text{ моль},$$

$$\nu_{\text{равн.}}(\text{I}_2) = \nu_0(\text{I}_2) - x = (0,0033 - x) \text{ моль}.$$

2) Равновесное значение числа молей иодистого водорода находим, используя выражение расчета константы равновесия и принимая, что равновесная концентрация определяется отношением равновесного числа молей вещества к объему системы: $\nu_{\text{равн.}}/V$.

$$K_C = \frac{(\nu_{\text{равн.}}(\text{HI})/V)^2}{(\nu_{\text{равн.}}(\text{H}_2)/V) \cdot (\nu_{\text{равн.}}(\text{I}_2)/V)}$$

$$50,25 = \frac{(\nu_{\text{HI}}/V)^2}{(\nu_{\text{H}_2}/V) \cdot (\nu_{\text{I}_2}/V)} = \frac{(2x/1)^2}{[(10,6 \cdot 10^{-3} - x)/1] \cdot [(3,33 \cdot 10^{-3} - x)/1]}$$

решение этого уравнения дает: $46,25 x^2 - 0,70 x + 1,77 \cdot 10^{-3} = 0$.

$$\text{Откуда } x_{1,2} = \frac{0,70 \pm \sqrt{0,70^2 - 4 \cdot 1,77 \cdot 10^{-3} \cdot 46,25}}{2 \cdot 46,25} = \frac{0,70 \pm 0,41}{92,50}$$

$$x_1 = 11,96 \cdot 10^{-3}, x_2 = 3,21 \cdot 10^{-3}$$

Первый корень уравнения не имеет физического смысла, так как величина x_1 не может быть больше $\nu_0(\text{H}_2)$, т. е. $10,6 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно, равновесное количество полученного йодистого водорода будет составлять:

$$m(\text{HI}) = 2x \cdot M(\text{HI}) = 2 \cdot 3,21 \cdot 10^{-3} \cdot 128 = 0,82 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{HI}) = 0,82 \text{ г.}$

Пример 9. В закрытый сосуд вместимостью $0,05 \text{ м}^3$ (50 л) введено 10 моль вещества А и 1 моль вещества В. В результате реакции $2\text{A} + \text{B} = \text{D}$ установилось равновесие с общим давлением в системе 485 кПа. Вычислите равновесные количества всех веществ в системе при 298 К. Чему равно значение K_p, K_C при этой температуре? Система подчиняется законам идеального газа.

Решение

Уравнение процесса: $2\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} = \text{D}_{(\text{г})}$.

1) Если обозначить количество превращенных молей вещества В через x то: $\Delta \nu(\text{B}) = x$, $\Delta \nu(\text{A}) = 2x$, $\Delta \nu(\text{D}) = x$ (согласно уравнению реакции). Равновесное число молей веществ в системе можно рассчитать: $\nu_{\text{равн.}} = \nu_0 - \Delta \nu$; $\nu_{\text{равн.}}(\text{A}) = 10 - 2x$ моль, $\nu_{\text{равн.}}(\text{B}) = 1 - x$ моль, $\nu_{\text{равн.}}(\text{D}) = x$ моль.

Сумма молей в равновесной системе составит:

$$\Sigma \nu_{\text{равн.}} = (10 - 2x) + (1 - x) + x = 11 - 2x.$$

По уравнению Менделеева-Клапейрона $PV = \Sigma \nu RT$ находим значение x :

$$\Sigma \nu_{\text{равн.}} = \frac{PV}{RT} \quad x = -\frac{PV}{RT} + \frac{11}{2} = \frac{485 \cdot 0,05}{2 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} + 5,5 = 0,604 \text{ моль.}$$

Равновесные количества веществ в системе составят:

$$\nu_{\text{равн.}}(\text{A}) = 10 - 2 \cdot 0,604 = 8,792 \text{ моль, } \nu_{\text{равн.}}(\text{B}) = 1 - 0,604 = 0,396 \text{ моль,}$$

$$\nu_{\text{равн.}}(\text{D}) = 0,604 \text{ моль.}$$

2) Константы равновесия рассчитываем по уравнениям:

$$K_C = \frac{v_{\text{равн.}}(\text{D})/V}{(v_{\text{равн.}}(\text{A})/V)^2 \cdot (v_{\text{равн.}}(\text{B})/V)},$$
$$K_C = \frac{0,604/0,05}{(8,792/0,05)^2 \cdot (0,396/0,05)} = 49,33 \cdot 10^{-6}.$$

Изменение числа молей газов в результате процесса (Δv) по уравнению составляет $\Delta v = 1 - 2 - 1 = -2$ моль.

$$K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta v} = 49,33 \cdot 10^{-6} \cdot (8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298)^{-2} = 8,04 \cdot 10^{-6}.$$

Ответ: $v_{\text{равн.}}(\text{A}) = 8,792$ моль, $v_{\text{равн.}}(\text{B}) = 0,396$ моль,
 $v_{\text{равн.}}(\text{D}) = 0,604$ моль, $K_C = 49,33 \cdot 10^{-6}$, $K_p = 8,04 \cdot 10^{-6}$.

Контрольные вопросы и задания

Вариант 1

1. Реакция при 20°C завершается за 60 с. Сколько для этого потребуется времени при 40°C , если энергия активации равна $33,4$ кДж/моль?

2. В каком направлении сместится равновесие в системе $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, при условии, что $\Delta H_{\text{хр}}^0 < 0$: а) при увеличении концентрации N_2 ; б) при увеличении концентрации H_2 ; в) при повышении температуры; г) при уменьшении давления?

3. Как следует изменить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 8 раз ($\gamma = 2$)?

4. В системе $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ равновесные концентрации веществ равны $[\text{NO}] = 0,2$ моль/дм³, $[\text{O}_2] = 0,3$ моль/дм³, $[\text{NO}_2] = 0,4$ моль/дм³. Укажите преимущественное направление реакции.

Вариант 2

1. Приведите выражение закона действия масс для реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$, укажите общий порядок реакции. Как изменится скорость реакции при увеличении давления в 4 раза; понижении C_{NO} в 50 раз?

2. Реакция синтеза метанола протекает по уравнению:



Как надо изменить температуру, давление и концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону образования метанола?

3. При 633 К и $101,33$ кПа степень диссоциации HI равна 20% . Рассчитайте стандартное сродство газообразного иода к водороду.

4. Энергия активации реакции разложения некоторого вещества равна 75 кДж/моль, а обратной реакции – 265 кДж/моль. Рассчитайте температурный коэффициент скорости прямой реакции в интервале температур: 60 – 80°C и стандартную энтальпию реакции.

Вариант 3

1. Определите, как изменится скорость прямой реакции

$2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$, если общее давление в системе увеличить в 4 раза.

2. Для реакции разложения HI константа скорости (k , мин^{-1}) при 553 К равна $7,96 \cdot 10^{-7}$, а при 573 К она равна $3,26 \cdot 10^{-6}$. Определите энергию активации, константу скорости реакции при 563 К и температурный коэффициент скорости реакции.

3. При 693 К водород и йод находятся в закрытом сосуде. В исходном состоянии системы парциальные давления $P_{\text{H}_2} = 0,4521 \cdot 10^5$ и $P_{\text{I}_2} = 0,1682 \cdot 10^5$ Па. Равновесное парциальное давление HI $P_{\text{HI}} = 0,3222 \cdot 10^5$ Па. Вычислите равновесные парциальные давления водорода и йода и константу равновесия.

4. При 633 К и 101,33 кПа степень диссоциации HI равна 20%. Рассчитайте стандартное сродство газообразного йода к водороду.

Вариант 4

1. Как следует изменить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза ($\gamma = 4$)?

2. Как изменится скорость реакции при повышении температуры с 600 до 650 К, если энергия активации равна 26,6 кДж/моль?

3. Процесс получения хлора окислением хлороводорода протекает по уравнению реакции $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$. При смешении 1,000 моль HCl с 0,480 моль O_2 образуется 0,402 моль хлора. Вычислите K_p , если общее давление в системе $P = 1$ атм и температура 298 К.

4. Степень диссоциации PCl_5 при 473 К и 101,33 кПа равна 0,485, а при температуре 523 К и том же давлении она равна 0,800. Рассчитайте средний тепловой эффект реакции $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ при $P = \text{const}$ в интервале температур от 473 до 523 К.

Вариант 5

1. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,0. Как изменится ее скорость: а) при охлаждении реакционной смеси от 50 до 30 С; б) при повышении температуры на 60 С?

2. Запишите выражение закона действия масс для реакции $3\text{Fe}_{(к)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + 4\text{H}_2_{(г)}$, укажите общий порядок реакции. Как изменится скорость реакции при увеличении давления в 4 раза; понижении парциального давления водорода в 50 раз?

3. Определите константу равновесия реакции $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$ при 700 К, если при 500 К $K_p = 588,9$ (давление выражено в Па), а тепловой эффект в этом диапазоне температур ($\Delta H_T = \text{const}$) равен $-99,48$ кДж.

4. Для реакции разложения $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ в водном растворе константа скорости (с^{-1}) при 283 К равна $1,08 \cdot 10^{-4}$, а при 303 К равна $1,63 \cdot 10^{-3}$. Определите энергию активации реакции.

Вариант 6

1. При 298 К некоторая реакция заканчивается за 2,5 ч. Принимая температурный коэффициент равным 3, рассчитайте, при какой температуре реакция закончится за 20 мин.

2. Определите температуру, при которой давление CO_2 над CaCO_3 будет 100 кПа, если при 1035 К давление равно 13,332 кПа. Тепловой эффект реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ при 1035 К равен 167,91 кДж/моль. Считайте, что в данном температурном интервале тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

3. При 823 К и давлении 101,33 кПа (1 атм) степень диссоциации фосгена на оксид углерода (II) и хлор равна 77%. Определите K_p и K_c .

4. Две реакции одинакового порядка имеют равные предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на 41,9 кДж/моль. Рассчитайте соотношения констант скоростей этих реакций при 600 К.

Вариант 7

1. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если понижение температуры на 40 К вызывает уменьшение скорости реакции в 140 раз.

2. Константа равновесия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ при 673 К $K_p = 1,64 \cdot 10^{-14}$ (давление измерено в Па). После смешения по 1 моль водорода и азота к моменту равновесия 10% азота превратилось в аммиак. Рассчитайте значение общего давления в системе при этом.

3. Вещество А смешано в равных количествах с веществами В и D ($C_0(\text{A}, \text{B}, \text{D}) = 1$ моль/л). По истечении 1000 с половина вещества А прореагировала. Определите количество вещества А, которое остается по истечении 2000 с, если данная реакция первого порядка.

4. При повышении температуры от 20 до 40°C скорость реакции увеличилась в 6 раз. Вычислите температурный коэффициент и энергию активации реакции.

Вариант 8

1. При 140 С реакция заканчивается за 30 с. Сколько времени потребуется для данной реакции при 20 С, если $\gamma = 2$?

2. При 323 К и давлении 34,85 кПа степень диссоциации N_2O_4 равна 63%. Определите значение констант равновесия K_p и K_c для реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ в данных условиях.

3. Равновесие в системе, в которой протекает реакция $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$, устанавливается при 500 К и общем давлении 100 кПа. Равновесное парциальное давление NOCl равно 64 кПа (изначально присутствовал только NOCl).

Рассчитайте стандартное сродство этого процесса при 500 К. При каком общем давлении парциальное давление Cl_2 будет равно 10 кПа?

4. При определенной температуре 0,01 моль/л раствор уксусно-этилового эфира омыляется 0,002 молярным раствором щелочи за 23 мин на 10%. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 молярным раствором щелочи? Данная реакция является реакцией второго порядка, а щелочь диссоциирована полностью.

Вариант 9

1. При повышении температуры на 20°C скорость реакции возросла в 9 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции и во сколько раз увеличится ее скорость при повышении температуры с 20 до 100°C ?

2. Реакция при 20°C завершается за 60 с. Сколько для этого потребуется времени при 40°C , если энергия активации равна 33,4 кДж/моль?

3. Константа равновесия реакции $\text{N}_{2(\text{Г})} + 3\text{H}_{2(\text{Г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{Г})}$ при 673 К $K_p = 1,64 \cdot 10^{-14}$ (давление измерено в Па). После смешения по 1 моль водорода и азота к моменту равновесия 10% азота превратилось в аммиак. Рассчитайте значение общего давления в системе при этом?

4. Вычислите степень превращения (α) исходных веществ реакции $\text{A} + 4\text{B} = \text{D}$ и равновесный выход (X) конечного продукта реакции D, если начальные количества исходных веществ: $\nu_{\text{A}}^0 = 1,000$ моль, $\nu_{\text{B}}^0 = 12,000$ моль. При достижении равновесия количества веществ имели значения: $\nu_{\text{A}} = 0,025$, $\nu_{\text{B}} = 8,100$, $\nu_{\text{D}} = 0,975$ моль. Рассчитайте константу равновесия K_c , если объем реакционного сосуда равен 50 л.

Вариант 10

1. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. Как изменится скорость реакции при уменьшении температуры с 125 до 55°C ?

2. Как изменится скорость реакции при повышении температуры до 50 С, если энергия активации равна 125,5 кДж/моль?

3. Определите константу равновесия реакции $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$ при 700 К, если при 500 К $K_p = 588,9$ (давление выражено в Па), а тепловой эффект в этом диапазоне температур ($\Delta H_T = \text{const}$) равен $-99,48$ кДж.

4. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при 693 К $K_c = 50,25$. Вычислите массу образующегося иодида водорода, если в сосуд вместимостью 1 л введено 846 г иода и 21,2 г водорода.

Вариант 11

1. При повышении температуры на 20°C скорость реакции возросла в 9 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции и во сколько раз увеличится ее скорость при повышении температуры с 20 до 100°C ?

2. При 823 К и давлении 101,33 кПа (1 атм) степень диссоциации фосгена на оксид углерода (II) и хлор равна 77%. Определите K_p и K_c .

3. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции гидролиза сахарозы в кислом водном растворе в температурном интервале от 10 до 50°C, если энергия активации реакции равна $E_a = 107$ кДж/моль.

4. Равновесие в системе, в которой протекает реакция $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$, устанавливается при 500 К и общем давлении 100 кПа. Равновесное парциальное давление NOCl равно 64 кПа (изначально присутствовал только NOCl). Рассчитайте стандартное сродство этого процесса при 500 К. При каком общем давлении парциальное давление Cl_2 будет равно 10 кПа?

Вариант 12

1. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,5. Как изменится ее скорость: а) при охлаждении реакционной смеси от 50 до 30°C; б) при повышении температуры на 60°C?

2. В закрытый сосуд вместимостью 0,01 м³ введено 10 моль вещества А и 2 моль вещества В. В результате реакции $2\text{A} + \text{B} = \text{D}$ установилось равновесие с общим давлением в системе 400 кПа. Вычислите равновесные количества всех веществ в системе при 298 К. Чему равно значение K_p, K_c при этой температуре? Система подчиняется законам идеального газа.

3. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при 633 К равна 61,6, а при 718 К она равна 41,7. Определите среднее значение теплового эффекта реакции и сродство при 718 К.

4. После удаления катализатора из системы энергия активации реакции возросла на 40 кДж/моль при температуре 37°C. Как изменилась скорость реакции?

Раздел 5 Растворы

Растворы – многокомпонентные системы. Компонент, который в данных условиях находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор, считают растворителем, остальные составляющие раствора – растворенными веществами, растворённых веществ может быть одно или несколько.

Свойства любого водного раствора зависят от размера частиц растворенного вещества и от их реакции на действие силы тяжести. По этим признакам различают три типа растворов: истинные растворы, коллоидные растворы и суспензии или эмульсии. В истинных растворах размеры частиц растворенного вещества сравнимы с размерами молекул растворителя (воды). Истинный раствор является гомогенной системой, практически состоящей из одной фазы. Частицы истинного раствора не разделяются под действием силы тяжести. Истинными растворами организма являются, например, растворы солей, моносахаридов.

5.1. Способы выражения состава растворов, их классификация

1. Массовая доля (ω) – процентное отношение массы растворенного вещества (m_B) к общей массе раствора (m_{p-p}):

$$\omega = m_B / m_{p-p},$$

или процентная концентрация (C , %):

$$C = \omega \cdot 100\%. \quad (46)$$

2. Мольная доля (N_i) – отношение количества молей данного компонента раствора (v_i) к сумме количества молей всех веществ в растворе:

$$(\Sigma v): N_i = v_i / \Sigma v. \quad (47)$$

3. Молярная концентрация (C_M , моль/л или M) – отношение количества растворенного вещества (v_B) к объему раствора (V_p , л):

$$C_M = v_B / V_p \quad \text{или} \quad C_M = m_B / (M_B \cdot V_p), \quad (48)$$

где M_B – мольная масса вещества.

4. Эквивалентная концентрация или нормальность (C_N , моль/л) – отношение числа эквивалентов ($n_3 = m_B / m_3$) растворенного вещества к объему раствора (V_p , л), где m_3 – масса эквивалента вещества:

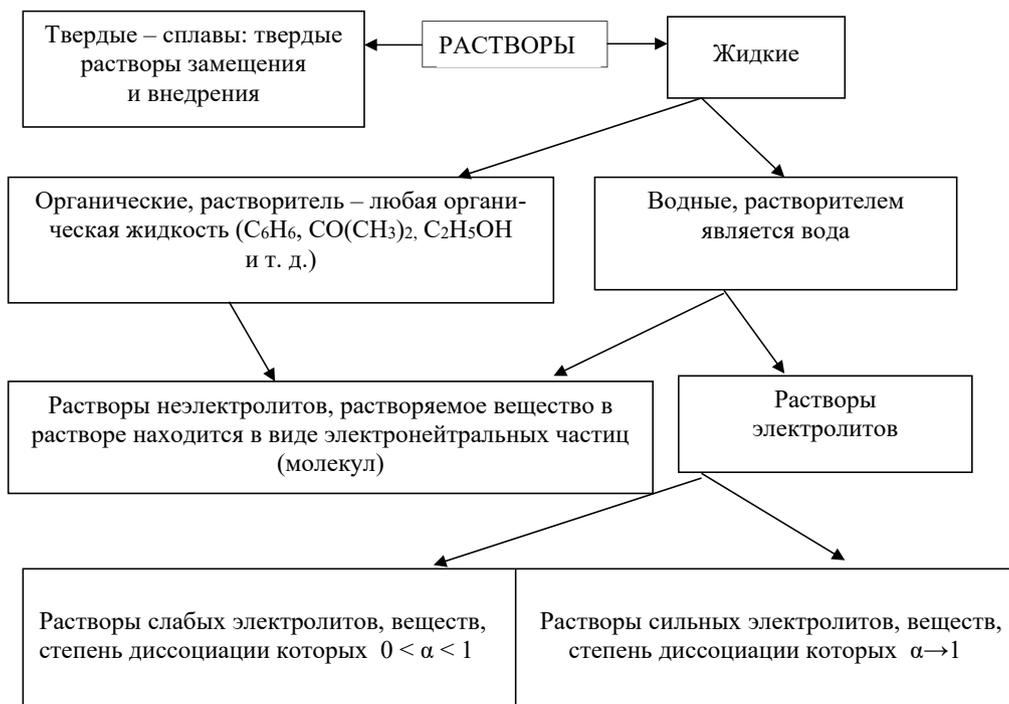
$$C_N = n_3 / V_p \quad \text{или} \quad C_N = m_B / (m_3 \cdot V_p). \quad (49)$$

5. Моляльная концентрация или моляльность (C_m , моль/кг растворителя) – отношение количества растворенного вещества (v_B) к массе растворителя ($m_{p-ль}$):

$$C_m = v_B / m_{p-ль} \quad \text{или} \quad C_m = m_B \cdot 10^3 / (M_B \cdot m_{p-ль}). \quad (50)$$

Насыщенный раствор – раствор вещества, находящийся в равновесии при данной температуре с твердой фазой растворяемого вещества. Концентрация насыщенного раствора данного вещества является величиной постоянной при данной температуре и определяется растворимостью вещества. Коэффициент растворимости — это масса вещества, растворяющегося в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора в данных условиях.

Классификация истинных растворов



5.2. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов

Свойства растворов, количественное выражение которых зависит только от числа частиц растворенного вещества и от количества растворителя, называются *коллигативными*.

Закон Рауля. Одним из коллигативных свойств является функциональная зависимость понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества от количества вещества в растворе (закон Рауля).

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества (N_B):

$$(P_0 - P) / P_0 = N_B, \quad (51)$$

где P_0 , P – давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем (А) и давления насыщенного пара растворителя над раствором вещества (В) соответственно.

Закона Рауля имеет два следствия:

1) понижение температуры замерзания раствора ($\Delta T_{\text{зам}}$) по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества (В):

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m \quad (52)$$

или

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot \frac{m_B \cdot 10^3}{M_B \cdot m_A}, \quad (53)$$

где K – криоскопическая постоянная (численное значение определяется природой растворителя, см. в справочнике); m_B , m_A – масса растворённого вещества и растворителя соответственно; M_B – молярная масса растворённого вещества, 10^3 – 1000 г растворителя.

2) повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) по сравнению с температурой кипения чистого растворителя пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества (В):

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m \quad (54)$$

или

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot \frac{m_B \cdot 10^3}{M_B \cdot m_A}, \quad (55)$$

где E – эбуллиоскопическая постоянная (численное значение определяется природой растворителя, см. в справочнике).

Оба следствия используются для экспериментального определения молярных масс растворённых веществ.

Явление осмоса. Мембраны, имеющие строго фиксированные, но очень малые размеры пор, могут пропускать через себя только низкомолекулярные вещества (например, воду). Такие мембраны называются полупроницаемые. Если система состоит из двух растворов одного и того же вещества, но разной концентрации, и между ними поместить полупроницаемую мембрану, то в такой системе наблюдается явление, называемое осмосом.

Осмоз – это самопроизвольное явление односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану.

Осмоз приводит к увеличению объема той части системы, в которой был раствор с повышенной концентрацией. В результате поднятия уровня в этой части системы на мембране возникает избыточное гидростатическое давление, которое называется осмотическим (π , кПа). Осмотическое давление зависит только от концентрации вещества (C_m) и от температуры (T), но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя. Экспериментально осмотическое давление в системе измеряется приборами – осмометрами. Функциональная зависимость осмотического давления от концентрации вещества выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = C_{m(B)} \cdot RT, \quad (56)$$

$$\pi = m_B \cdot RT / (M_B \cdot V_p), \quad (57)$$

где m_B , M_B – масса и молярная масса растворенного вещества (B); V_p – объем раствора.

Экспериментально определив осмотическое давление раствора данной концентрации по уравнению Вант-Гоффа, можно рассчитать молярную массу растворенного вещества.

5.3. Растворы электролитов

Электролитами называются вещества, молекулы которых в растворе или в расплаве распадаются (диссоциируют) на ионы. Диссоциация веществ происходит с разной степенью. Количественной характеристикой данного процесса является степень диссоциации (α), значение которой может быть:

$$0 \leq \alpha \leq 1.$$

Растворы слабых электролитов, их количественные характеристики.

1) *Константа диссоциации* – первая количественная характеристика.

Процесс диссоциации слабого электролита является обратимым и, следовательно, равновесным. Процесс диссоциации бинарного электролита (в общем виде) можно записать: $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$. Любой равновесный процесс характеризуется константой равновесия. Так как в данном случае это процесс диссоциации, то и константа называется константой диссоциации (K_D). Для данного процесса выражение константы равновесия имеет вид: $K_D = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$, где $[A^+]$ и $[B^-]$ – равновесные концентрации ионов; $[AB]$ – равновесная концентрация молекул, не распавшихся на ионы (недиссоциированных). Численное значение константы диссоциации, как константы равновесия, определяется только природой вещества и температурой. Для слабых электролитов константы диссоциации определены экспериментально при стандартной температуре, и их значение можно найти в справочной литературе. Данная количественная характеристика (K_D) от концентрации вещества в растворе не зависит.

2) *Степень диссоциации* является второй количественной характеристикой данного процесса: $\alpha = C_D / C_M$, где C_D – количество вещества претерпевшего диссоциацию, C_M – исходная молярная концентрация вещества. Значение степени диссоциации зависит от концентрации: чем больше концентрация вещества, тем меньше его степень диссоциации

Для бинарного электролита АВ равновесные концентрации ионов будут равны, и каждая будет определяться исходной молярной концентрацией и степенью диссоциации: $[A^+] = [B^-] = \alpha \cdot C_M$, а концентрация недиссоциированных молекул АВ определяется: $[AB] = (1 - \alpha) \cdot C_M$. Если в выражении закона действующих масс (т. е. в выражении константы равновесия) равновесные концентрации заменить их значением через степень диссоциации и исходную концентрацию, то можно получить выражение закона разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{(\alpha \cdot C_M)^2}{(1 - \alpha) \cdot C_M}; \quad (58)$$

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha} \quad (59)$$

Для слабых электролитов и концентрациях $C_M < 0,02$ моль/л значение $(1 - \alpha) \rightarrow 1$. Зная концентрацию вещества и его природу, используя закон Оствальда, можно рассчитать степень диссоциации: $\alpha = \sqrt{K_D/C_M}$, K_D см. в справочнике.

Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели

Примером очень слабого электролита является жидкая вода. Молекула воды является ярко выраженным диполем с большим значением дипольного момента ($\mu = 6,13 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

Процесс диссоциации: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. Причем, равновесие диссоциации очень сильно сдвинуто в сторону молекулярной формы (влево), поэтому можно условно считать концентрацию молекулярной формы воды величиной постоянной и равной: $C_M = [H_2O] = m(H_2O)/(M(H_2O) \cdot V_p)$, где V_p – объем воды, равный 1 л, $m(H_2O)$ – масса 1 л воды (1000 г), следовательно, $[H_2O] = 1000/(18 \cdot 1) = 55,5(5)$ моль/л.

Константа равновесия или константа диссоциации воды имеет вид:

$$K_D = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \text{ Если константу диссоциации умножить на}$$

равновесную концентрацию молекулярной воды, то получим новую постоянную, которая называется ионным произведением воды: $K_w = K_D[H_2O] = [H^+][OH^-]$. Экспериментально определено значение ионного произведения воды: $K_w = 1,08 \cdot 10^{-14}$ или в стандартных условиях: $K_w = 10^{-14}$, при этом для воды, не содержащей примесей, концентрации ионов водорода и гидроксила будут равными: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л.

Для количественной характеристики кислотности или щелочности любого водного раствора используются водородный (рН) или гидроксильный (рОН) показатели. Это значение отрицательного логарифма концентрации соответствующего иона:

$$pH = -\lg[H^+]; \quad (60)$$

$$pOH = -\lg[OH^-]; \quad (61)$$

$$pH + pOH = 14. \quad (62)$$

Среда водной системы может быть охарактеризована по значениям рН и рОН:

а) нейтральная среда при $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, рН = 7, рОН = 7;

б) кислая среда при $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, рН < 7, рОН > 7;

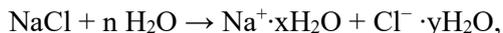
в) щелочная среда при $[H^+] < [OH^-]$, $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, рН > 7, рОН < 7.

Все процессы взаимодействия воды с различными веществами сводятся к двум основным типам: а) процессы гидратации; б) процессы гидролиза.

Процессы гидратации и гидролиза. Количественные характеристики гидролиза.

Процесс гидратации – это взаимодействие высоко полярных молекул воды с молекулами или ионами веществ, входящих в контакт с водой. Молекула

воды, имеющая высокие эффективные заряды атомов, является ярко выраженным диполем и вступает в различные виды диполь-дипольного и диполь-ионного взаимодействия. Результатом такого взаимодействия являются соединения, называемые гидратами. Процесс гидратации сопровождается растворением любого вещества в воде, например, растворение ионных кристаллов NaCl:



при этом вокруг каждого вышедшего из кристаллической решетки иона возникает оболочка из молекул воды (гидратная шуба), а возникшие соединения ($\text{Na}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cl}^- \cdot y\text{H}_2\text{O}$) называются гидратами, где x и y – степени гидратации соответствующих ионов.

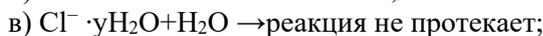
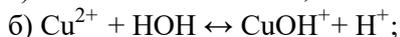
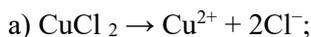
Образование гидратных оболочек происходит и при растворении в воде неэлектролитов, молекулы которых слабо полярны или обладают наведенным диполем. Гидраты, как правило, нестойкие системы и разлагаются при выпаривании растворов. В некоторых случаях энергия гидратации очень высока, а гидраты прочны настолько, что при упаривании раствора вода входит в состав кристаллов вещества и называется кристаллизационной. Полученные при этом вещества называют кристаллогидратами, которые по существу являются комплексными соединениями. Состав кристаллогидратов описывается брутто-формулой с указанием количества кристаллизационной воды, приходящейся на 1 моль основного соединения (например, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Степень гидратации различных ионов и молекул неодинакова и зависит от размеров частиц и величины их заряда. Чем больше заряд и меньше размеры иона, то есть выше удельная плотность заряда, тем больше степень гидратации. Ион Li^+ гидратирован больше, так как удельная плотность заряда у него выше, чем у ионов K^+ . Недиссоциированные молекулы также в той или иной степени гидратированы, их гидратная оболочка возникает только вокруг полярных групп и потому может быть не сплошной.

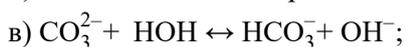
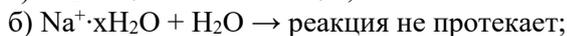
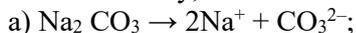
Процессы гидролиза – это реакции обменного разложения между молекулами воды и соответствующего соединения. Гидролиз солей является результатом поляризационного взаимодействия ионов электролита с молекулами воды гидратной оболочки. Характер и степень диссоциации молекул воды гидратной оболочки зависят от природы гидролизующихся ионов: чем сильнее поляризующее действие иона, тем выше степень гидролиза. При этом возможны следующие варианты:

1) если соединение при ионизации в растворе образует слабополяризующие катионы (катионы щелочных и щелочноземельных металлов, Li^+ , Ba^{2+} и т. д.) и слабополяризующие анионы (анионы сильных кислот, Cl^- , NO_3^- и т. д.) гидролиз практически не протекает, и pH среды не изменяется;

2) если соединение при ионизации в растворе образует средне поляризующие катионы и слабополяризующие анионы (соли слабых оснований и сильных кислот), то идет гидролиз по катиону, сопровождающийся появлением избытка ионов водорода, при этом значение pH становится меньше 7:



3) при диссоциации соединения на слабополяризующие катионы и среднеполяризующие анионы (соли слабых кислот и сильных оснований) гидролиз идет по соли аниону, и в системе создается щелочная среда:

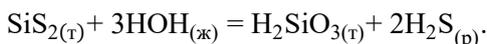
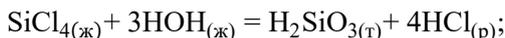


4) если соединение при ионизации образует среднеполяризующие катионы и анионы (соль образована слабым основанием и слабой кислотой), гидролиз происходит и по катиону, и по аниону. При этом идет образование слабых оснований и слабых кислот:



Реакция среды в этом случае зависит от относительной силы образовавшихся продуктов: кислоты и основания. Данный случай является примером полного гидролиза, а соль относится к солям, необратимо разлагаемым водой;

5) гидролизу подвергаются соединения ковалентного типа химической связи, которые в воде претерпевают необратимое гидролитическое разложение. Данный процесс протекает через промежуточные стадии комплексообразования и может включать окислительно-восстановительные этапы:



Количественные характеристики гидролиза

Количественно гидролиз характеризуется степенью и константой гидролиза.

Степень гидролиза (β) определяется отношением числа гидролизованных ионов соли к общему числу ионов данного вида:

$$\beta = \sqrt{K_{\text{гидр.}}/C_{\text{м}}}, \quad (63)$$

где $K_{\text{гидр.}}$ – константа гидролиза; $C_{\text{м}}$ – молярная концентрация соли.

Степень гидролиза увеличивается при повышении температуры и разбавлении раствора, так как уменьшается концентрация соли ($C_{\text{м}}$).

В формулу (63) входит константа гидролиза, которая также характеризует способность соли к гидролизу. Чем больше $K_{\text{гидр.}}$, тем сильнее соль подвергается гидролизу.

Константа гидролиза связана с константой диссоциации слабого электролита соотношением

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс.слаб.эл.-та}}} \quad (64)$$

Чем слабее электролит, ион которого подвергается гидролизу (чем меньше его $K_{\text{дисс.}}$), тем больше константа гидролиза ($K_{\text{гидр.}}$).

Знание константы и степени гидролиза дают возможность рассчитать концентрацию $[\text{H}^+]$ и определить величину pH раствора:

а) Если соль образована слабой кислотой, то концентрация накапливающихся ионов OH^- определяется по формуле

$$[\text{OH}^-] = C_M \beta, \text{ где } C_M - \text{молярная концентрация соли, } \beta = \sqrt{K_{\text{гидр.}}/C_M},$$

отсюда: $[\text{OH}^-] = C_M \sqrt{K_{\text{гидр.}}/C_M} = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C_M}$, тогда: $[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C_M}}$.

Подставим в эту формулу выражение $K_{\text{гидр.}}$ (64), получим:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{д.сл.кисл.}}/C_M}. \quad (65)$$

б) Аналогично для соли, образованной слабым основанием, получим:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_M / K_{\text{д.сл.осн.}}} \quad (66)$$

в) Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{д.сл.кисл.}}/K_{\text{д.сл.осн.}}} \quad (67)$$

pH раствора в этом случае не зависит от концентрации соли, а определяется силой кислоты и основания, образовавших данную соль.

Произведение растворимости. (Константа растворимости)

К очень слабым электролитам относятся все плохо и трудно растворимые в воде электролиты. При растворении твердых веществ в воде часто пользуются понятием растворимости, мерой которой служит содержание данного вещества в насыщенном растворе. Количественной мерой процесса растворения таких веществ в воде является произведение растворимости (*ПР* или *KP*). Значение данной величины зависит только от природы вещества и температуры, но не зависит от присутствия в системе каких либо других ионов. В насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентрации его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Если произведение концентрации ионов $> \text{ПР}$, то выпадает осадок, если произведение концентраций ионов $< \text{ПР}$, то осадок растворяется.

Труднорастворимый электролит характеризуется равновесием между твердой фазой и ионами, перешедшими в раствор. Пример:



Данный равновесный процесс подчиняется законам равновесия и описывается константой равновесия: $K = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]_{\text{ТВ}}}$, $[\text{BaSO}_4]_{\text{ТВ}} = \text{const}$.

Концентрация твердой фазы является величиной постоянной, поэтому $K_{\text{const}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ – эта величина называется произведением растворимости (*ПР*).

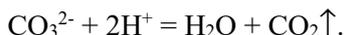
Если формульная единица трудно растворимого соединения выражается формулой Kt_mAn_n , то его процесс диссоциации имеет вид



тогда выражение ПР имеет вид:

$$ПР = [Kt^{n+}]^m \cdot [An^{m-}]^n. \quad (68)$$

Например, если имеется осадок $CaCO_3$, это означает, что $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] > ПР (CaCO_3)$. Чтобы растворить осадок, надо уменьшить концентрацию одного из этих ионов, например:



Таким образом можно добиться того, что $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ станет меньше ПР этой соли и осадок растворится. Значение ПР для таких веществ см. в справочнике.

Растворы сильных электролитов

Активная концентрация или активность ионов (a_i)

К сильным электролитам относятся вещества с ионными или сильно полярными связями: все хорошо растворимые соли, сильные кислоты (HCl , HBr , HI , $HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3) и сильные основания ($LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ и т. д.). В растворе сильного электролита растворенное вещество находится в основном в виде ионов; недиссоциированные молекулы практически отсутствуют. Это приводит к тому, что силы межйонного взаимодействия заметно проявляются даже при малой концентрации электролита. В таких растворах ионы не вполне свободны, движение их стеснено взаимным притяжением друг к другу. Благодаря этому притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы». Следовательно, все свойства раствора электролита, зависящие от концентрации ионов, проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем это соответствует полной диссоциации электролита. Для оценки состояния ионов в растворе пользуются величиной, называемой активностью (a_i). Под активностью иона понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Активность иона равна его молярной концентрации (C_m), умноженной на коэффициент активности (f_i):

$$a_i = f_i \cdot C_m. \quad (69)$$

Коэффициент активности (f_i)

Коэффициенты активности различных ионов различны. Численное значение их зависит от состава и концентрации раствора, от заряда и природы иона и изменяется при изменении условия, в частности, при изменении концентрации раствора. В концентрированных растворах коэффициент активности обычно меньше единицы, а с разбавлением раствора он приближается к единице. Значение, меньшее единицы, указывает на взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию. Если же коэффициент активности близок

к единице, то это свидетельствует о слабом межиионном взаимодействии. В разбавленных растворах ($C_m \leq 0,5$ моль/л) природа иона слабо влияет на значение его коэффициента активности и зависит в основном только от заряда иона и ионной силы раствора (I). Вычислить коэффициент активности иона можно по формуле

$$\lg f_i = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} \quad (70)$$

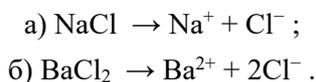
или обратиться к справочному материалу.

Ионная сила раствора (I)

Под ионной силой раствора понимают полусумму произведений концентраций (C_m) всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда (z):

$$I = 0,5(C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + \dots + C_n \cdot z_n^2). \quad (71)$$

Например, ионную силу раствора, содержащего 0,1 моль/л хлорида натрия и 0,1 моль/л хлорида бария, можно рассчитать следующим образом: так как оба электролита являются сильными, то процессы их диссоциации можно записать:



Концентрация ионов хлора в электролите а) равна 0,1 моль/л, а в электролите б) равна 0,2 моль/л, общая концентрация-хлорид ионов равна 0,3 моль/л; концентрация ионов натрия равна 0,1 моль/л и концентрация ионов бария составляет 0,1 моль/л. Таким образом: $I = 0,5 (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 0,3 \cdot (-1)^2) = 0,4$.

5.4. Комплексные соединения

Комплексные соединения – это химические соединения надмолекулярного уровня организации вещества, в состав которых входят комплексные частицы, способные к существованию в растворах как отдельные кинетические единицы.

Комплексные соединения – это обширный класс неорганических и элементарноорганических соединений, широко распространенных в природе. Они имеют важное теоретическое и (самое главное) прикладное значение: в аналитической химии (методы качественного и количественного анализа); в металлургии (методы получения химически чистых металлов из руд редких металлов – Au, Pt, U и т. д.); в полупроводниковой промышленности (методы получения сверхчистых полупроводниковых материалов); получение катализаторов и красителей, лекарственных препаратов, в методах очистки природных и сточных вод, растворения накипи в парогенераторах и т. п. Комплексными соединениями являются два вещества, без которых невозможна жизнь животных и растений – это гемоглобин крови (комплексообразователь Fe^{2+}) и хлорофилл (комплексообразователь Mg^{2+}).

Состав и строение комплексных соединений

Описание свойств и строения комплексных соединений представлено в координационной теории А. Вернера.

Основные положения координационной теории

1. Большинство комплексных соединений имеют внутреннюю и внешнюю сферы. Записывая химические формулы комплексных соединений, внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки, такая формула называется координационной. Например, в комплексных соединениях $K[Al(OH)_4]$ и $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, внутренней сферой являются группы атомов (комплексы) – $[Al(OH)_4]^-$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (рис. 15), а внешней сферой – ионы K^+ и Cl^- соответственно.

2. Центральный атом, как правило, положительно поляризованный, называют комплексообразователем, например, Cu^{2+} (рис. 16). Обычно, в качестве комплексообразователей выступают атомы или ионы металлов с достаточным количеством свободных орбиталей в валентной структуре – это р-, d-, f-элементы: Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Al^{3+} и др. Но это могут быть и атомы элемен-

тов, образующих неметаллы, например, азот или кремний ($\overset{-3}{\underset{+4}{\tilde{N}}}$, $\overset{+4}{\tilde{Si}}$). Заряд комплексообразователя обычно положительный, но также может быть отрицательным или равным нулю и равен сумме зарядов всех остальных ионов. В приведенных выше примерах комплексообразователями являются ионы Al^{3+} и Cu^{2+} .

3. Вокруг комплексообразователя в пространстве располагаются частицы – лиганды, которые связаны с комплексообразователем донорно-акцепторной или координационной ковалентной сигма-связью. В качестве лигандов в комплексных соединениях могут выступать такие анионы, как F^- , OH^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ и др., или нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO и др. В наших примерах это ионы OH^- и молекулы NH_3 . Если комплексообразователем является положительно поляризованный атом (например, Al^{3+} или Cu^{2+}), то он является акцептором неподеленной электронной пары при образо-

вании ковалентной связи, следовательно, в состав лигандов должны входить атомы, являющиеся донорами электронов, например, $\overset{-3}{\tilde{N}}$ в NH_3 или $\overset{-2}{\tilde{O}}$ в OH^- .

4. Количество лигандов в различных комплексных соединениях лежит в пределах от 2 до 12. А само число лигандов (число сигма-связей) называется координационным числом (к.ч.) комплексообразователя. В рассматриваемых примерах к.ч. равно 4. Степень окисления комплексообразователя является

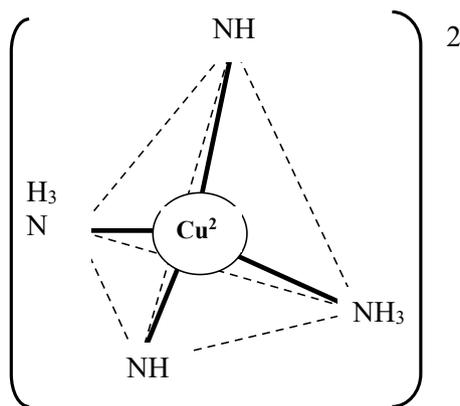


Рис. 15. Структура комплексного иона

основным фактором, влияющим на величину координационного числа. Как правило, координационное число равно удвоенной степени окисления комплексобразователя, но существуют исключения, например, Fe^{2+} и Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} имеют координационное число равное 6. 5. Заряд комплекса (внутренней сферы) определяется как сумма зарядов комплексобразователя и лигандов.

6. Внешнюю сферу образуют ионы, связанные с комплексом ионной или межмолекулярной связью и имеющие заряд, знак которого противоположен знаку заряда комплексобразователя. Числовое значение заряда внешней сферы совпадает с числовым значением заряда внутренней сферы. В формуле комплексного соединения они записываются за квадратными скобками. Внешняя сфера может и вовсе отсутствовать в случае, если внутренняя сфера нейтральна. В приведенных примерах внешнюю сферу образуют 1 ион K^+ и 2 иона Cl^- соответственно. Внутренняя сфера комплекса в значительной степени сохраняет стабильность в растворе. Ионы внешней сферы в растворе легко отщепляются.

Классификация комплексных соединений

Основные (некоторые) классификации комплексных соединений.

По знаку заряда комплексной частицы:

а) *катионный*: данный комплекс образуется в том случае, если комплексобразователь заряжен положительно, а лигандами являются электронейтральные молекулы, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;

б) *анионный* комплекс образуется, если лигандами являются анионы, например, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$;

в) *нейтральный* комплекс имеет заряд, равный нулю, и такое комплексное соединение не имеет внешней сферы. Нейтральный комплекс может образоваться при одновременной координации вокруг центрального положительно заряженного иона отрицательных ионов и молекул, заряд комплексобразователя и суммарный заряд лигандов по абсолютной величине становятся одинаковыми, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

По типу лигандов

Некоторые лиганды и их название приведены в таблице 11.

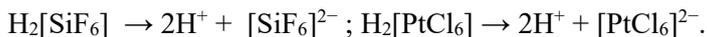
Таблица 11

Название лиганда и комплекса

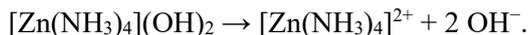
лиганд	H_2O	NH_3	CO	OH^-	CN^-	Cl^-	NCS^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	NO_2^-
Название лиганда	аква	аммин	карбонил	гидроксо	циано	хлоро	тиоцианато	оксалато	Нитро
Название комплекса	гидрат	аммиакат	карбонил	гидроксокомплекс	ацидокомплексы, лигандами являются кислотные остатки				

По химическим свойствам

а) Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода в водном растворе целиком подвергаются протолиту. Они являются сильными кислотами, например, гексафторосиликат водорода или гексахлороплатинат водорода:



б) Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение – сильное основание (диссоциация идет целиком, $\text{pH} \gg 7$). Пример соединения этого типа – гидроксид тетраамминцинка(II):



в) Соли, в водных растворах диссоциирующие на комплексный ион и ионы внешней сферы:



г) Неэлектролиты, комплексные соединения, не имеющие внешней сферы. К неэлектролитам относят прежде всего внутриклеточные соединения с органическими лигандами, карбонилы металлов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ или $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и некоторые другие, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Номенклатура комплексных соединений

Чтобы записать формулу комплексного соединения, необходимо помнить, что, как для любого ионного соединения, вначале записывается формула катиона, а затем – формула аниона. Формулу комплекса записывают в квадратных скобках, где вначале записывают комплексообразователь, затем лиганды в круглых скобках и координационное число.

Для того чтобы составить название комплексного соединения, необходимо соблюдать некоторые правила:

1. В названиях комплексных соединений, как и ионных солей, первым указывают анион, а затем – катион.

2. В названии комплекса сначала указывают лиганды, а после – комплексообразователь. Лиганды перечисляют в алфавитном порядке.

3. Нейтральные лиганды называются также, как молекулы, к анионным лигандам прибавляют окончание – о.

4. Если количество лигандов больше единицы, то их число указывают греческими приставками: 2-ди-, 3-три-, 4-тетра-, 5-пента-, 6-гекса-, 7-гепта-, 8-окта-, 9-нона-, 10-дека-.

5. Названия комплексных анионов оканчиваются суффиксом – ат.

После названия металла (комплексообразователя) в скобках указывают римскими цифрами его степень окисления.

Примеры: $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ – гексафтороферрат(III) калия; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ – хлорид тетраамминдихлороплатины(IV).

Устойчивость и диссоциация комплексных соединений в растворах

В растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные сложные превращения, определяемые природой как самого комплексного со-

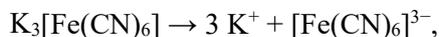
единения, так и растворителя. Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения сильно различаются по устойчивости:

а) Частицы внешней сферы связаны с комплексным ионом электростатическими силами (ионный тип связи) и легко отщепляются в водном растворе. Такая диссоциация называется первичной, она протекает целиком, по типу диссоциации сильных электролитов.

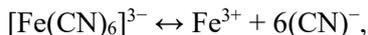
б) Во внутренней сфере химическая связь лиганд – комплексообразователь является ковалентной, возникшей по донорно-акцепторному механизму, с высокой энергией связи. Поэтому распад комплексной частицы является процессом обратимым (как диссоциация слабого электролита) и называется вторичной диссоциацией комплексного соединения. Растворимые комплексные соединения, не имеющие внешней сферы (нейтральные комплексы), ведут себя в растворах как слабые электролиты. Как любой обратимый процесс, диссоциация внутренней сферы комплексных электролитов и нейтральных комплексов является процессом равновесным. Количественной характеристикой равновесного процесса является константа равновесия (закон действующих масс), а так как в данном случае рассматривается диссоциация (распад) комплексной частицы, то константа равновесия называется константой нестойкости комплекса (K_H).

Пример диссоциации в водном растворе комплексного соединения:

а) первичная диссоциация



б) вторичная диссоциация



выражение константы нестойкости:

$$K_H = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]} \quad (72)$$

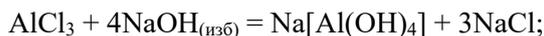
Величина, обратная константе нестойкости, называется константой устойчивости комплекса (K_U), $K_U = 1/K_H$. Для большинства известных комплексных соединений константы нестойкости экспериментально определены (их значения указаны в справочниках физико-химических величин). Из выражения константы нестойкости можно сделать вывод: чем меньше значение константы нестойкости, тем более прочной (малодиссоциирующей) является комплексная частица.

Реакции с участием комплексных соединений

I. Реакции образования комплексных соединений.

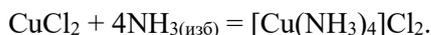
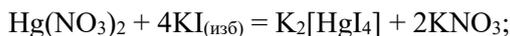
Комплексные соединения обычно получают действием избытка лигандов на содержащее комплексообразовательное соединение.

а) Образование гидроксокомплексов:

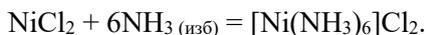


б) Образование комплексных солей.

Координационные числа ртути и меди, как правило, равны четырем:

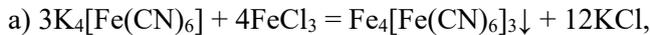


Для большинства аква- и амминных комплексов ионов d-элементов координационное число равно шести:

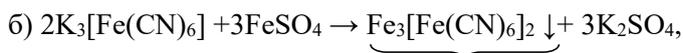


II. Реакции обмена:

1) с участием ионов внешней сферы и образованием малорастворимых соединений, например:



образуется малорастворимое соединение берлинская лазурь,

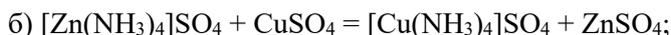


образуется малорастворимое соединение турнбулева синь;

2) реакции обмена лигандами или смены комплексообразователя, идущие с разрушением исходного комплексного иона и с образованием нового комплекса, более устойчивого, с меньшей константой нестойкости:



$$K_{\text{H}}([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 7,6 \cdot 10^{-8} > K_{\text{H}}([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = 7,8 \cdot 10^{-18};$$

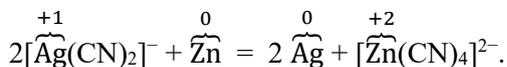
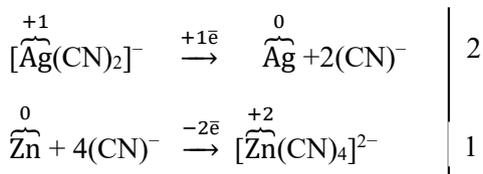
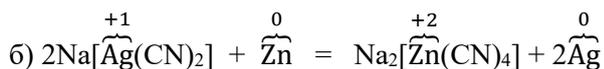
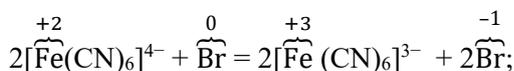
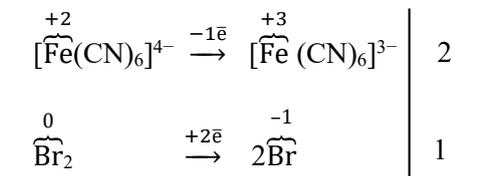
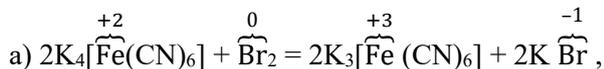


$$K_{\text{H}}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 3,5 \cdot 10^{-10} > K_{\text{H}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2,1 \cdot 10^{-13}.$$

II. Окислительно-восстановительные реакции.

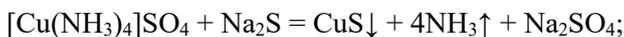
Комплексные соединения могут участвовать в разнообразных окислительно-восстановительных процессах, если в состав комплексного иона

и внешней среды входят ионы или молекулы с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами, например:

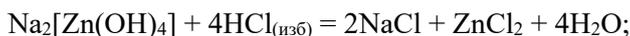


III. Реакции разрушения комплексных соединений.

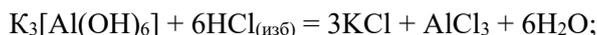
1) Образование малорастворимого соединения с комплексообразователем:



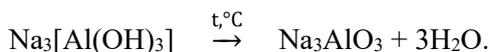
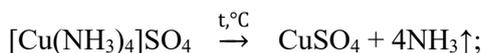
2) образование малодиссоциированного электролита (например, H_2O):



3) действие любой сильной кислоты на гидрокомплексы; в этом случае образуется соль и вода:



4) нагревание некоторых комплексных соединений:



Примеры решения типовых задач

Пример 1. Назовите следующие комплексные соединения, координационные формулы которых:

а) $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$; б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; в) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$.

Решение

а) дихлоротетрацианоплатинат (IV) натрия;

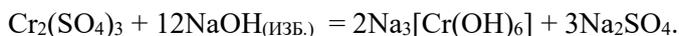
б) нитрат тетраамминмеди (II);

в) сульфат тетрааквамеди (II).

Пример 2. Приведите уравнение химической реакции:



Решение



Пример 3. Приведите координационную формулу соединения, имеющего брутто-формулу: а) $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Ni SO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$; в) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NaOH}$ и назовите комплексное соединение.

Решение

а) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ – трихлоротриаквакобальт (III);

б) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{SO}_4$ – сульфат гексаамминникеля (II);

в) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат (II) натрия.

5.5. Коллоидные системы

Коллоидный раствор – это субмикрорегетерогенная система, состоящая из частиц дисперсной фазы (ДФ) и дисперсионной среды (ДС). При этом ДФ – фаза, которая распределяется, ДС – фаза, в которой идет распределение. Если ДФ твердое вещество, то полученный коллоид имеет название *золь*. Устойчивое существование таких систем определяется двумя основными условиями: 1) ДФ и ДС должны быть взаимно нерастворимы друг в друге; 2) в системе должен присутствовать стабилизатор размера коллоидных частиц. Стабилизатором может являться электролит или высокомолекулярное вещество. Частицы коллоидного раствора, которые называются мицеллами, имеют размеры от 1 до 100 нм. По размерам своих частиц коллоидные растворы занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами, поэтому к получению веществ в коллоидном состоянии можно подойти с двух сторон: 1) получать их путем дробления крупных частиц ДФ до размеров 1 – 100 нм, 2) путем образования агрегата из отдельных молекул. Методы получения коллоидных растворов первым способом называются дисперсионными, а вторым – конденсационными. В некоторых случаях, когда молекула диспергированного вещества очень велика, коллоидный раствор может быть получен непосредственным растворением данного вещества в подходящем растворителе.

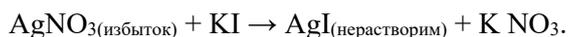
Диспергирование вещества осуществляется чаще всего в специальных коллоидных мельницах. Конденсационные методы можно осуществлять:

а) путем конденсации паров вещества; б) путем замены растворителя, так чтобы вещество из растворимого становилось практически нерастворимым;

в) путем химических реакций в растворах, сопровождающихся образованием малорастворимых веществ.

Свойства коллоидных растворов определяются главным образом размерами коллоидных частиц и возникающими на них зарядами. Особыми свойствами коллоидных систем являются: 1) оптические (светорассеяние (опалесценция) и абсорбция – объемное поглощение световых волн); 2) молекулярно-кинетические (диффузия и седиментация); 3) электро-кинетические (электрофорез и электроосмос); 4) структурно-механические. Коллоидные мицеллы, представляют собой агрегаты (микрорекристаллы), способные избирательно поглощать (адсорбировать) из окружающей среды те ионы, которые достраивают их кристаллическую решетку. Вследствие этого коллоидные частицы заряжаются одноименно. На межфазной границе микрорекристалл ДФ – ДС возникает двойной электрический слой (ДЭС).

Примером получения коллоидной системы может служить любая реакция, сопровождающаяся образованием малорастворимых веществ:



Электролит, находящийся в избытке является стабилизатором размера микрорекристаллов. В данном случае это AgNO_3 , который при диссоциации дает ионы Ag^+ и NO_3^- . Ионы Ag^+ являются потенциалопределяющими и способны достраивать кристаллическую решетку микрорекристалла AgI , при этом микрорекристалл приобретает положительный заряд, а ионы NO_3^- являются противоионами, компенсирующими заряд потенциалопределяющих ионов. У всех частиц данного коллоида появляется одноименный заряд («+»), также и ионная атмосфера у всех мицелл имеет один и тот же знак заряда («-»).

Схема структуры мицеллы приведена на рисунке 16.

Формула мицеллы: $\{[m \cdot \text{AgI}] \cdot n \cdot \text{Ag}^+ \cdot x \cdot \text{NO}_3^-\} (n-x) \text{NO}_3^-$.

Ионные атмосферы (диффузионные части ДЭС) у всех мицелл данного золя заряжены одноименно, поэтому ядра мицелл не могут подойти друг к другу на расстояние действия сил сцепления. Чем шире ионная атмосфера, тем более устойчиво состояние коллоида. Любой фактор, вызывающий уменьшение ширины диффузионной части ДЭС, уменьшает устойчивость коллоида. Важной характеристикой коллоида является степень дисперсности (D), которая определяется как обратная величина размера коллоидной частицы (a):

$$D = 1/a. \quad (73)$$

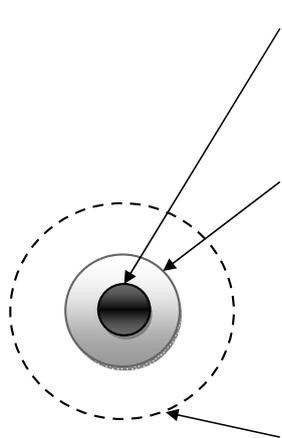
Коллоидные системы характеризуются двумя видами устойчивости: 1) агрегативной (т. е. способностью сохранять данный размер мицелл); 2) кинетической (способностью сохранять равномерное распределение ДФ по всему объему системы). Лишая коллоидные частицы заряда или уменьшая ширину диффузионной части ДЭС, можно вызвать потерю агрегативной устойчивости (частицы ДФ сростаются и укрупняются), а далее система теряет и кинетическую устойчивость (крупные частицы ДФ под действием сил тяжести начинают оседать – седиментировать). В данном случае идет разрушение золя с данной

степенью дисперсности и перевод системы из разряда субмикроретерогенных в грубодисперсные. Этот процесс называется коагуляцией. Коагуляцию может вызывать: введение в золь электролитов и зольей противоположного заряда; увеличение концентрации золя; изменение температуры; разного рода механические воздействия (размешивание, встряхивание, взбалтывание) и т. д.

Наиболее важным и наиболее изученным фактором коагуляции гидрофобных зольей является действие электролитов. Явная коагуляция золя наступает, когда количество электролита коагулянта превышает некоторое минимальное значение, и это минимальное количество электролита называется порогом коагуляции золя данным электролитом (γ , ммоль/л):

$$\gamma = (C_{эл} \cdot V_{эл} \cdot 10^3) / V_{золя}, \quad (74)$$

где $C_{эл}$, $V_{эл}$ – молярная концентрация и объем электролита коагулянта, вызывающие коагуляцию, $V_{золя}$ – объем, коагулируемого золя.



1) Ядро мицеллы (микрористалл $[m \cdot AgI]$ с адсорбированными на нём потенциалопределяющими ионами (Ag^+): $[m \cdot AgI] n \cdot Ag^+$.

2) Адсорбционная часть двойного электрического слоя (ДЭС), тонкая пленка ДС, содержащая некоторое количество противоионов (NO_3^-) и прочно удерживаемая силами электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами: $n \cdot Ag^+ \cdot x \cdot NO_3^-$.

3) Диффузионная часть ДЭС (ионная атмосфера), содержащая противоионы NO_3^- , необходимые для полной компенсации суммарного заряда потенциалопределяющих ионов: $(n-x) NO_3^-$.

Рис. 16. Структура коллоидной мицеллы

Коагуляцию вызывает не весь электролит, а один из ионов. Ион-коагулятор определяется по правилу Шульце-Гарди:

- а) коагулирующим ионом электролита является тот ион, знак заряда которого противоположен знаку заряда потенциалопределяющих ионов;
- б) коагулирующая сила ионов коагулянтов тем больше, чем выше их заряд;
- в) коагулирующая сила ионов с одинаковой величиной заряда возрастает с увеличением радиуса иона.

Раздел 6

Окислительно-восстановительные реакции. Основы электрохимии

6.1. Важнейшие окислители и восстановители

Окислительно-восстановительными называются реакции, идущие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. *Под степенью окисления атома (с.о.) понимают тот эффективный заряд, который имел бы атом, если бы электроны химической связи полностью переместились к более электроотрицательному элементу.*

Степень окисления меняется при отдаче или принятии электрона, поэтому окислительно-восстановительным реакциям можно дать определение:

Окислительно-восстановительные – это реакции, в которых электроны переходят от одних частиц к другим.

Процесс потери атомом электронов называется *окислением*, а процесс присоединения – *восстановлением*.

Вещества, теряющие электроны – *восстановители*, а вещества, присоединяющие электрон – *окислители*.

В главных подгруппах, где располагаются элементы – электронные аналоги, восстановительная способность с ростом радиуса атома растёт:

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

—————→

Растёт восстановительная способность

В периоде с ростом заряда ядра восстановительная способность падает, так как растёт число электронов на внешнем уровне при практически неизменном радиусе:

Li, Be, B, C, N, O, F – II период

—————→

Падает восстановительная способность

Окислительная способность изменяется в обратном направлении, то есть в главных подгруппах с ростом радиуса падает, а в периоде – растёт. Самый сильный окислитель – фтор.

Многообразие химических реакций подразделяется на два типа:

1. Реакции обменного характера, проходящие без изменения степеней окисления элементов, входящих в состав молекул реагирующих соединений.

2. Окислительно-восстановительные процессы (ОВП), вследствие которых происходит изменение степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления – это эффективный заряд атома в молекуле; условно степень окисления элемента в соединении определяется как число электронов, смещённых от атома данного элемента к другим атомам или от других атомов на атом данного элемента. При вычислении степени окисления элемента в соединении исходят из следующих положений.

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю;
2. Суммарный заряд молекулы равен нулю;
3. Постоянную степень окисления проявляют элементы I(A)(+1) и

II(A)(+2) групп, цинк и кадмий ($\overset{+2}{\text{Zn}}$, $\overset{+2}{\text{Cd}}$);

4. Водород имеет степень окисления +1 во всех соединениях, кроме гидридов активных металлов, в которых степень окисления его равна -1;

5. Степень окисления кислорода в соединениях равна -2, за исключением пероксидов ($-\overset{-1}{\text{O}}-\overset{-1}{\text{O}}-$) и фторида кислорода $\overset{+2}{\text{O}}\text{F}_2$.

При этом *окислитель* – элемент в составе простого или сложного вещества, который получает электроны, снижая свою степень окисления, т. е. *восстанавливается*. *Восстановитель* – элемент, который теряет электроны, повышая свою степень окисления, т. е. *окисляется*. Все окислители и восстановители можно определить по следующим основным характеристикам:

Окислители:

1. Материал анода (с дефицитом электронов), подключенный к внешнему источнику электрического тока.

2. Атомы элементов в высших степенях окисления – $\overset{+7}{\text{Mn}}$, $\overset{+6}{\text{Cr}}$, $\overset{+7}{\text{Cl}}$, $\overset{+6}{\text{S}}$.

3. Атомы элементов в промежуточных степенях окисления по отношению к сильным восстановителям – $\overset{+4}{\text{Mn}}$, $\overset{+3}{\text{Cr}}$, $\overset{+5}{\text{Cl}}$, $\overset{+4}{\text{S}}$.

4. Элементарные неметаллы, в особенности имеющие высокие значения электроотрицательности – F_2 , Cl_2 , O_2 , Br_2 .

Восстановители:

1. Избыток электронов на материале катода, подключенного к внешнему источнику электрического тока.

2. Ионы элементов в низших степенях окисления – $\overset{+2}{\text{Mn}}$, $\overset{+2}{\text{Cr}}$, $\overset{-1}{\text{Cl}}$, $\overset{-2}{\text{S}}$.

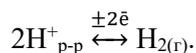
3. Атомы элементов в промежуточных степенях окисления по отношению к сильным окислителям – $\overset{+4}{\text{Mn}}$, $\overset{+3}{\text{Cr}}$, $\overset{+5}{\text{Cl}}$, $\overset{+4}{\text{S}}$.

4. Элементарные металлы как простые вещества, которые могут иметь только положительную степень окисления.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной активности элементов является величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала, измеряемого в вольтах ($\varphi^0_{\text{Ox/Red}}$).

Чем больше значение окислительно-восстановительного потенциала системы, тем более активный окислитель находится в данной системе. Чем меньше значение окислительно-восстановительного потенциала, тем более активный восстановитель находится в данной системе.

Значения стандартных окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов определены экспериментально относительно значения стандартного потенциала базовой системы – водородного электрода в стандартном состоянии, на котором протекает процесс:



Стандартный потенциал базовой системы равен нулю $\varphi^0(2\text{H}^+_{\text{p-p}}/\text{H}_{2(\text{r})}) = 0,00 \text{ В}$.

Значения стандартных окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов всех окислительно-восстановленных систем, измеренные в стандартных условиях, приводятся в справочниках физико-химических величин. Значения стандартных электродных потенциалов систем металл – раствор, содержащих простые катионы данного металла, использованы при построении ряда напряжений Бекетова, где металлы располагаются в порядке убывания восстановительной активности, в этом ряду содержится стандартный потенциал базовой системы (окисление-восстановление водорода) $\varphi^0(2\text{H}^+_{\text{p-p}}/\text{H}_{2(\text{r})}) = 0,00 \text{ В}$.

Основным условием возможности протекания окислительно-восстановительного процесса является отрицательное значение изменения изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$), которое определяется электрической работой (А) по переносу заряда в пространстве:

$$\Delta G = -A; \quad (75)$$

$$A = n \cdot F \cdot E; \quad (76)$$

$$E = \varphi(\text{окислитель}) - \varphi(\text{восстановитель}) \quad (77)$$

где n – величина заряда перемещенного в пространстве (количество передаваемых в элементарном процессе электронов); F – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль); E – максимальная разность потенциалов между точками переноса заряда (электродвижущая сила). Отрицательное значение изменения изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$) может быть только при условии

$$\varphi(\text{окислитель}) > \varphi(\text{восстановитель})$$

Самопроизвольно окислительно-восстановительный процесс может протекать только в сторону уменьшения потенциала окислителя.

6.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Все окислительно-восстановительные реакции подразделяются на три вида:

1. Межмолекулярные реакции (атомы окислителя и восстановителя входят в состав различных веществ), например: $4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4(\text{FeOH})\text{SO}_4$,

где FeSO_4 – содержит восстановитель $\overset{+2}{\text{Fe}}$, O_2 – является окислителем $\overset{0}{\text{O}}$.

2. Внутримолекулярные (окислитель и восстановитель являются атомами различных элементов в составе одного соединения), например:



где азот ($\overset{+5}{\text{N}}$), входящий в состав нитрата меди, является окислителем; кислород ($\overset{-2}{\text{O}}$) в нитрате является восстановителем.

3. Реакции диспропорционирования или самоокисления – самовосстановления (окислитель и восстановитель являются атомами одного и того же элемента в составе простого или сложного вещества), например: $4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$, где часть атомов хлора ($\overset{+5}{\text{Cl}}$), входящих в состав хлората калия является восстановителем и окисляется, переходя в высшую степень окисления $\overset{+7}{\text{Cl}}$ в перхлорате калия (KClO_4), а оставшаяся часть атомов хлора ($\overset{+5}{\text{Cl}}$), входящих в состав хлората калия, является окислителем и при этом максимально восстанавливается ($\overset{-1}{\text{Cl}}$), (KCl).

Уравнения окислительно-восстановительных реакций описывают, используя методы электронно-ионного баланса, а также более простой в описании метод электронного баланса.

Алгоритм составления уравнения окислительно-восстановительных реакций:

1 этап

Схема реакции:

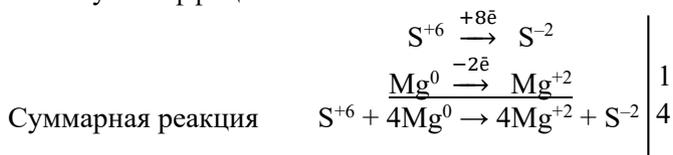


2 этап:

Определяем степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах. Степень окисления – это формальный заряд атома в сложном соединении, рассчитанный, исходя из предположения, что все электроны химической связи смещены к более активному неметаллу. Степень окисления Mg как простого вещества равна нулю, степень окисления атома серы в составе молекулы серной кислоты равна +6. Степень окисления магния в составе продукта реакции сульфата магния (MgSO_4) составляет +2, т. е. магний как простое вещество является восстановителем. Степень окисления серы в составе продукта сероводорода (H_2S) составляет – 2, т. е. сера, входящая в состав серной кислоты, является окислителем.

3 этап:

Приводим реакцию электронного баланса и уравниваем число электронов, используя коэффициенты:



4 этап:

Коэффициенты суммарного уравнения, как основные, переносим на молекулярное уравнение, расставляя остальные по закону сохранения масс:



6.3. Гетерогенные окислительно-восстановительные процессы. (Электрохимические процессы)

Электрохимические процессы – это окислительно-восстановительные процессы (ОВП) взаимного превращения химической и электрической форм энергии. Данные процессы можно разделить на два вида:

А) процессы, протекающие самопроизвольно, для которых изменение энергии Гиббса отрицательно ($\Delta G < 0$), и в которых идет превращение химической энергии в электрическую, это процессы, идущие на электродах гальванических элементов;

Б) процессы в электролизёрах, протекающие принудительно ($\Delta G > 0$) под действием электрической энергии, подведенной от внешнего источника к электродам, при этом идет преобразование электрической энергии в энергию химическую.

Процессы окисления и восстановления в электрохимических системах пространственно разнесены. Окисление идет на электроде, который называется анодом, а восстановление протекает на катоде. Любая электрохимическая система состоит из проводников электрического тока двух родов:

1) проводники I рода с электронным типом проводимости – это кристаллические вещества (с металлическим типом химической связи), к ним относятся все металлы и аллотропная модификация углерода – графит (угольные электроды);

2) проводники II рода с ионным типом проводимости – это растворы, пасты или расплавы электролитов.

Электроды изготавливаются из проводников I рода с электронным типом проводимости и вводятся в контакт с раствором или расплавом электролита (проводником II рода), на межфазной границе электрод – раствор (или расплав) электролита протекают окислительно-восстановительные процессы.

6.3.1. Гальванические элементы

Устройства, преобразующие химическую энергию ОВП в электрическую (процессы на электродах протекают самопроизвольно), называют химическими источниками электрического тока (ХИЭТ). Простейший ХИЭТ – гальваническая ячейка (гальванический элемент) – представляет собой систему из 2-х электродов, помещенных в растворы соответствующих электролитов, которые имеют между собой электролитический контакт (солевой мостик или электрохимически неактивную мембрану). На межфазной границе проводников I рода и II рода всегда возникает двойной электрический слой, характеризующийся разностью электростатических потенциалов. При равновесии скорость растворения металла равна скорости восстановления его ионов из раствора. Скачок потенциала, возникающий в двойном электрическом слое при равновесии, называется равновесным потенциалом данного металла (металлического электрода) в данных условиях: $\varphi (Me^{n+}/Me)$. Если определение потенциала проводилось при стандартных условиях ($T = 298\text{ K}$, $P = 101,3\text{ кПа}$), то значение по-

тенциала является стандартным φ^0 (Meⁿ⁺/Me) (см. в справочниках физико-химических величин).

При этом на межфазной границе устанавливается подвижное окислительно-восстановительное равновесие:



При замыкании электродов металлическим проводником, образующим внешнюю цепь электрохимической системы, на электродах начинается направленный окислительно-восстановительный процесс.

Схема любого химического источника тока имеет электрохимическую запись, которая отражает современную систему обозначений для гальванических элементов.

Как пример можно рассмотреть работу ртутно-кадмиевого гальванического элемента, в основе работы которого лежит токообразующая реакция:

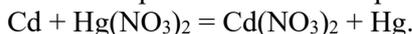


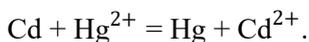
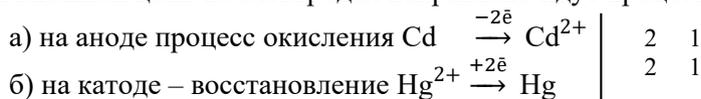
Схема гальванического элемента:



Значения стандартных электродных потенциалов: φ^0 (Cd²⁺/Cd) = - 0,40 В;

$$\varphi^0$$
 (Hg²⁺/Hg) = + 0,85 В

Слева записывается система (полуэлемент Cd |Cd²⁺), имеющая меньшее значение стандартного электродного потенциала и являющаяся анодом. Справа записывается катодная система с большим потенциалом (Hg²⁺ | Hg). При замыкании внешней цепи на электродах направлено идут процессы:



Количество электронов, перемещенных от восстановителя к окислителю, равно двум, n = 2. Процесс окисления материала анода приводит к тому, что на кристаллической решетке металла (в данном случае кадмиевого электрода) возникает избыток электронов, и материал анода заряжается отрицательно. На катоде за счет восстановления дополнительного количества ионов металла идет уменьшение электронного газа в материале катода, и катод заряжается положительно. Вертикальная черта в схеме элемента обозначает межфазную границу. Двойная вертикальная линия разделяет анодную и катодную системы. В круглых скобках знаками плюс и минус обозначают полюсы электродов.

Влияние различных факторов на величину электродного потенциала любого электрода выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (78)$$

где $\varphi^0_{\text{Ox/Red}}$ – значение стандартного электродного потенциала (см. в справочнике), определяется природой электрода; T – температура, К; R – газовая постоянная ($8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль · К)); z – количество электронов, участвующих в электродном процессе; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм данной окислительно-восстановительной системы. Если условия привести к стандартным, подставить значения всех постоянных и перевести натуральный логарифм в десятичный, то уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} . \quad (79)$$

В гетерогенных системах концентрация конденсированных фаз (кристаллических) есть величина постоянная (условно принятая за 1). Поэтому в гальванических элементах, составленных из двух полуэлементов: металлических электрод – раствор соли данного металла, концентрация восстановленной формы окислительно-восстановительной системы равна единице, $[\text{Red}] = 1$. Уравнение Нернста для металлических электродов в рассматриваемом примере имеет вид:

а) для анода $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varphi^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cd}^{2+}]$,

б) для катода $\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = \varphi^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Hg}^{2+}]$.

Следовательно, в стандартных условиях потенциал электрода будет определяться материалом электрода (природой металла), составом и концентрацией раствора (расплава) электролита, в который помещен электрод.

Важной количественной характеристикой гальванического элемента как источника тока является электродвижущая сила (ЭДС), измеряемая в вольтах (Е, В). ЭДС определяется как максимальная разность потенциалов катода и анода при разомкнутой внешней цепи:

$$E = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}} .$$

Изменение энергии Гиббса определяется так:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \text{ (Дж/моль)} . \quad (80)$$

6.3.2. Электролиз

Электролиз – это совокупность принудительных процессов восстановления на катоде и окисления на аноде под действием электрического тока, подведенного от внешнего источника и протекающего через раствор или расплав электролита, находящегося в электролизёре.

На катод от внешнего источника подается поток электронов, при этом материал катода является источником электронов, т. е. катод при электролизе – это отрицательно поляризованный электрод, на поверхности которого происходит процесс восстановления. В процессе электролиза под действием градиента потенциала из материала анода на внешний источник отводится часть электронного газа, при этом материал анода поляризуется положительно. На аноде возможны только процессы окисления, в том числе и самого материала элект-

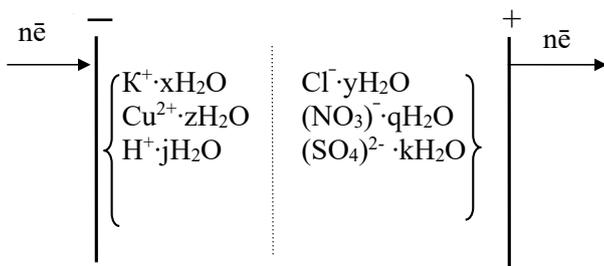


Рис. 17. Схема электролиза

трода. Такие аноды называются активными. Материалом таких анодов являются все металлы за исключением золота (Au) и платины (Pt). Если материал анода не окисляется, то такие электроды называются инертными, например, графитовые (угольные) электроды. Процессы, протекающие на электродах при

электролизе, подчиняются общим правилам окислительно-восстановительных процессов.

Правило катодного восстановления: на катоде в первую очередь восстанавливается из системы тот окислитель, который имеет максимальное значение потенциала.

Правило анодного окисления: на аноде в первую очередь окисляется тот восстановитель, который имеет минимальное значение потенциала.

В качестве примера можно рассмотреть процесс электролиза (с использованием инертных электродов) водного раствора смеси электролитов: KCl, Cu(NO₃)₂, H₂SO₄. При растворении в воде каждый электролит диссоциирует на соответствующие ионы, причем, каждый ион имеет гидратную оболочку:

- а) $KCl + mH_2O \rightarrow K^+ \cdot xH_2O + Cl^- \cdot yH_2O$;
- б) $Cu(NO_3)_2 + nH_2O \rightarrow Cu^{2+} \cdot zH_2O + 2(NO_3)^- \cdot qH_2O$;
- в) $H_2SO_4 + fH_2O \rightarrow 2H^+ \cdot jH_2O + (SO_4)^{2-} \cdot kH_2O$.

При наложении электрического поля на электроды в электролизёре идет миграция катионов к катоду, а анионов к аноду. Приэлектродные пространства имеют состав, указанный на схеме (рис. 17). Справочные значения окислительно-восстановительных потенциалов ($\varphi^0_{Ox/Red}$) приведены в таблице 12.

Таблица 12

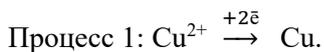
Значения окислительно-восстановительных потенциалов

Оx/Red система	K ⁺ /K	Cu ²⁺ /Cu	2H ₂ O/H ₂ , 2OH ⁻	2H ⁺ /H ₂	Cl ₂ /2Cl ⁻	O ₂ , 4H ⁺ /2H ₂ O
$\varphi^0_{Ox/Red}$, В	-2,91	+0,34	-0,83	0,00	+1,36	+1,50

Процессы окисления кислорода ($\overset{-2}{\tilde{O}}$) из кислородсодержащих анионов, таких как (NO₃)⁻, (SO₄)²⁻, (SO₃)²⁻, (PO₄)³⁻ и т. д., протекают при потенциалах анода более 3-х вольт ($\varphi > 3$ В). При электролизе водных растворов такие анионы не окисляются и не видоизменяются, а только накапливаются в анодном пространстве.

Процессы на катоде

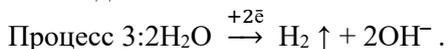
Согласно правилу катодного восстановления при электролизе данной системы на катоде могут протекать в порядке очереди три процесса.



При уменьшении концентрации ионов Cu^{2+} в прикатодном пространстве потенциал катода смещается в отрицательную область, и при достижении значения потенциала катода $\varphi_{\text{катод}} = 0$, В, в системе начинается восстановление ионов H^+ .



Восстановление ионов H^+ сопровождается увеличением значения рН раствора у катода. Потенциал восстановления водорода можно рассчитать с помощью значения рН по уравнению Нернста: $\varphi(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-) = -0,059$ рН. Так как для чистой воды рН = 7, то потенциал восстановления водорода из воды равен $-0,41$, В. Восстановления водорода из воды является последним возможным процессом в данной системе.



Химически активные металлы, у которых стандартный потенциал восстановления менее $-1,5$ вольта, из водных растворов не восстанавливаются, например, K^+ .

В результате электролиза продуктами катодных процессов будут являться:

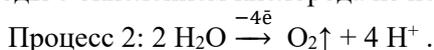
1. Металлическая медь (Cu), которая откладывается на поверхности катода;
2. Водород ($\text{H}_2 \uparrow$) газообразный;
3. Щелочь калия (KOH) (накапливается в катодном пространстве в течение электролиза).

Процессы на аноде

Согласно правилу анодного окисления, при электролизе данной системы на аноде могут протекать в порядке очереди два процесса.

Процесс 1: $2 \text{Cl}^- \xrightarrow{-2\bar{e}} \text{Cl}_2 \uparrow$ (процесс окисления с минимальным потенциалом).

По мере уменьшения количества хлорид-ионов в пространстве у анода, потенциал анода смещается в положительную область, и при достижении потенциала анода $\approx +1,5$ вольт начинается процесс электрохимического разложения воды с окислением кислорода из неё.



Ионы $(\text{NO}_3)^-$ и $(\text{SO}_4)^{2-}$ не окисляются, а только накапливаются в анодном пространстве. В результате электролиза продуктами анодных процессов будут являться:

- 1) газообразный хлор Cl_2 ;
- 2) газообразный кислород O_2 ;
- 3) в анодном пространстве, в течение электролиза накапливаются серная и азотная кислоты (H_2SO_4 , HNO_3).

Количественно процесс электролиза описывается законами Фарадея.

I Закон Фарадея

Масса вещества, претерпевшего превращение на электроде, прямо пропорциональна количеству прошедшего через систему электричества:

$$m = \frac{M_{\text{э}}}{F} \cdot I \cdot \tau, \quad (81)$$

где $M_{(\text{э})}$ – молярная масса эквивалента электрохимически преобразующегося вещества (г/моль); I – сила тока (А); F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; τ – время в секундах (с).

II Закон Фарадея

При прохождении одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных электролитов массы веществ, претерпевших превращение на электродах, пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Например, для системы электродов, находящихся в одном электролизёре отношение масс веществ, превращенных на катоде и на аноде, равно отношению молярных масс их эквивалентов:

$$m_{(\text{вещества на катоде})} / m_{(\text{вещества на аноде})} = M_{(\text{э})}(\text{вещества на катоде}) / M_{(\text{э})}(\text{вещества на аноде}).$$

Электролиз в промышленности

Важнейшее применение электролиз находит в металлургической, химической промышленности и в гальванотехнике.

В металлургической промышленности электролизом расплавов получают металлы, имеющие сильно отрицательные электродные потенциалы (Al, Mg, Na, Li, Be, Ca), и некоторые их сплавы.

Электролитическое выделение металла из раствора называется *электроэкстракцией*.

Руда или обогащенная руда (концентрат) подвергается обработке определенными реагентами, в результате которой металл переходит в раствор. После очистки от примесей раствор направляют на электролиз. Металл, выделяющийся на катоде, в большинстве случаев характеризуется высокой чистотой. Этим методом получают Zn, Cu, Cd.

Электрохимическому рафинированию металлы подвергают для удаления из них примесей и для перевода содержащихся в них компонентов в удобные для обработки продукты.

Из металла, подлежащего очистке, отливают пластины и помещают их в качества анодов в электролизёр. При прохождении электрического тока металл анода подвергается растворению, а затем восстанавливается на катоде, образуя компактный осадок чистого металла.

К *гальванотехнике* относятся *гальваностегия* и *гальванопластика*.

Процессы *гальваностегии* представляют собой нанесение путем электролиза на поверхность металлических изделий слоев других металлов для предохранения этих изделий от коррозии, а также в декоративных целях.

Важнейшими из гальванотехнических процессов являются хромирование, цинкование и никелирование.

Сущность гальванического нанесения покрытий состоит в том, что хорошо очищенную и обезжиренную деталь, подлежащую защите, погружают в раствор, содержащий соль того металла, которым её необходимо покрыть, и присоединяют в качестве катода к цепи постоянного тока. При пропускании тока на детали осаждается слой защищающего металла.

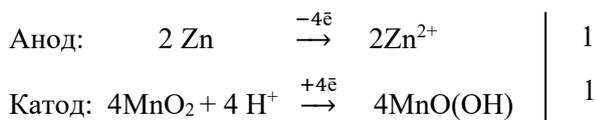
Гальванопластикой называются процессы получения точных металлических копий с рельефных предметов электроосаждением металла. Путём гальванопластики изготавливают матрицы для прессования различных изделий, матрицы для тиснения кожи и бумаги, печатные радиотехнические схемы, типографские клише и др.

6.3.3. Химические источники электрического тока (ХИЭТ)

Все источники электрической энергии, работа которых основана на использовании электрохимических процессов, делятся на два типа.

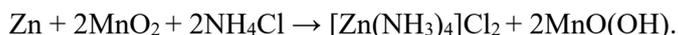
1. *Элементы (гальванические элементы) однократного действия.* Конструктивное оформление и размеры таких элементов самые различные (например, стаканчиковые, галетные, пуговичные и т. д.). Они удобны в использовании, но срок действия их ограничен. Самым известным первичным элементом, который в данное время широко используется в различных переносных устройствах, является элемент Лекланше или марганцево-цинковый элемент.

Анодной системой в этом элементе является цинк в контакте с пастой хлористого аммония; катодная система – это пакет из диоксида марганца (активное вещество – деполяризатор) и запрессованного в нем угольного (графитового) стержня как инертного электропроводящего вещества. Процессы, протекающие при работе данного элемента:



Внутренняя цепь: электролит – паста NH_4Cl взаимодействует с возникающими ионами цинка $2\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \downarrow + \text{ZnCl}_2 + 4\text{H}^+$, ионы водорода по внутренней цепи поступают в катодное пространство и участвуют в процессе восстановления марганца.

Токообразующая реакция:



Электрохимическая схема элемента:



2. ХИЭТ многократного действия – аккумуляторы.

Аккумуляторы – это гальванические элементы, которые можно полностью регенерировать, пропуская через них ток от внешнего источника. По типу используемого во внутренней цепи электролита аккумуляторы делятся на кислотные и щелочные.

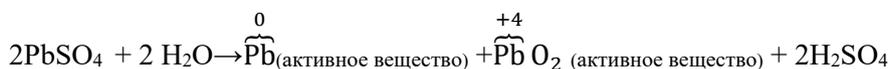
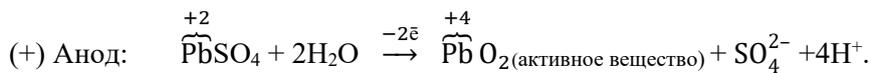
Кислотные аккумуляторы

В различных областях техники широко применяются кислотные свинцовые аккумуляторы. Конструктивно они представляют собой устройства из набора свинцовых пластин ячеистой структуры. В ячейки запрессовывается смесь оксида свинца с глицерином. Пластины собираются в батареи и погружаются в раствор H_2SO_4 , плотность которого (ρ) равна 1,27 г/мл (электропро-

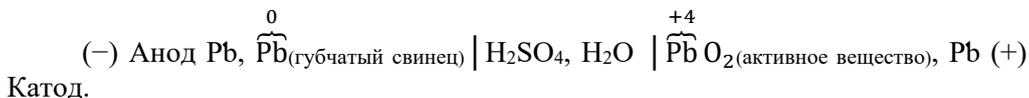
водность раствора при данном значении плотности максимальна). При помещении пластин в раствор кислоты в ячейках пластин вместо оксида образуется сульфат свинца PbSO_4 .

При зарядке аккумулятора на часть пластин батареи подается ток от внешнего источника катодного направления, а на другую часть пластин – анодного направления.

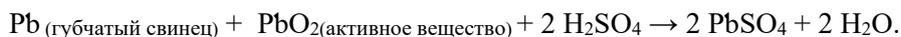
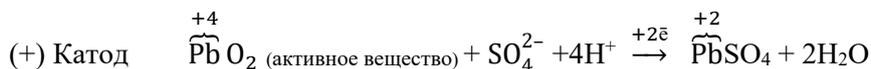
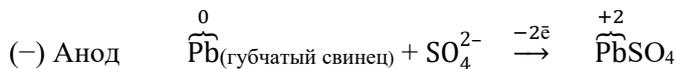
Процессы, идущие при зарядке аккумулятора:



Электрхимическая схема заряженного аккумулятора:



Процессы, идущие при работе (разрядке) аккумулятора:



Суммарная токообразующая реакция

Преимущества свинцового аккумулятора – большая электрическая ёмкость, устойчивость в работе, большое количество циклов разрядка – зарядка (≈ 500 циклов). Недостатки – большая масса.

Щелочные аккумуляторы

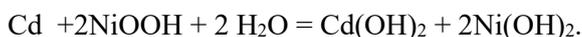
В качестве электролита в таких аккумуляторах используют раствор едкого калия (20 %), в который добавлен LiOH, увеличивающий срок эксплуатации щелочного аккумулятора. Наиболее часто используемые щелочные аккумуляторы – это кадмиево-никелевые или железо-никелевые аккумуляторы. Активным веществом положительных электродов в таких аккумуляторах является гидроксид никеля (III) NiOOH с добавками графита и оксида бария. Каждая из добавок улучшает качество работы аккумулятора. Графит увеличивает электропроводность электрода, а оксид бария увеличивает срок работы аккумулятора. Если батарея никель-кадмиевая, то отрицательный электрод состоит из смеси порошков железа и кадмия. В железо-никелевом аккумуляторе активным

веществом отрицательных электродов является порошок, приготовленный из специального электрохимически активного железа.

Электрохимическая схема заряженного кадмиево-никелевого аккумулятора:



При работе никель-кадмиевого аккумулятора на электродах идут процессы:



Суммарная токообразующая реакция

При зарядке аккумулятора электрохимические процессы на его электродах идут в обратном направлении.

Топливные элементы

Топливный элемент (ТЭ) – это химический источник тока (ХИТ), в котором электрическая энергия образуется в результате химической реакции между восстановителем (например, H_2 , N_2H_2 и др.) и окислителем (например: O_2 , Cl_2 и др.), непрерывно и раздельно поступающими в газовые камеры элемента (рис. 18). Конструктивной особенностью ТЭ является использование уникальных электродов. Химические реакции в топливном элементе идут на специальных высокопористых электронопроводящих электродах (как правило, платиновых с добавками палладия и кальция),

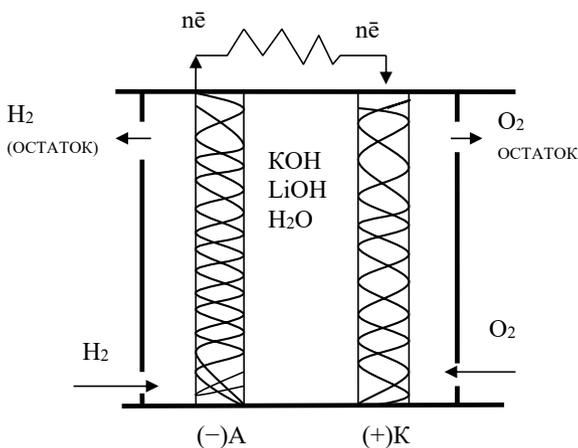
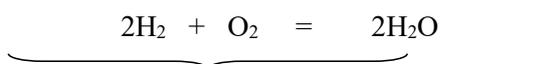
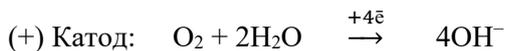


Рис. 18. Схема топливного элемента

разделенных электролитом, который содержится в пористой стабилизированной матрице, например, раствором щелочи KOH ($\approx 40\%$) с добавкой LiOH .

Наибольшее значение имеет один тип ТЭ – это водородно-кислородный топливный элемент, единственным химическим продуктом работы которого является вода. Кроме того, при работе топливный элемент выделяет достаточно большое количество теплоты.

Процессы, идущие при работе топливного элемента:



Суммарная токообразующая реакция.

Продукты реакции непрерывно выводятся из топливного элемента.

Электрохимическая схема топливного элемента:



Таким образом, в результате протекания пространственно разделенных полуреакций окисления топлива и восстановления окислителя во внешней цепи возникает постоянный электрический ток, т. е. происходит прямое преобразование химической энергии в электроэнергию. Топливные элементы высокоэффективны и не производят большого количества парниковых газов, работают бесшумно и без вибрации. Единственным продуктом выброса при работе топливных элементов являются вода в виде пара. Топливные элементы собираются в сборки, а затем в отдельные функциональные модули. ТЭ являются основой при создании стационарных электростанций на топливных элементах (как для централизованного, так и для децентрализованного энергоснабжения), энергетических установок транспортных средств, а также источников питания различных мобильных устройств. Один из основных недостатков топливных элементов на сегодняшний день – их относительно высокая стоимость.

6.3.4. Коррозия металлов

Коррозией называют процесс самопроизвольного окисления металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой ($\Delta G < 0$).

Типы коррозионных процессов

I. Химическая коррозия в средах, не проводящих электрический ток (газовая коррозия в среде сухих агрессивных газов, коррозия в неэлектролитах, например, в нефти и нефтепродуктах). Химической коррозии подвержены детали и узлы механизмов, работающих при высоких температурах, двигатели внутреннего сгорания и ракетные двигатели, химическое оборудование, механизмы нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих производств.

II. Более распространен второй тип коррозии, которая называется электрохимической. К такому типу коррозии относятся все случаи коррозии во влажной среде, имеющей ионную проводимость, в атмосфере влажного воздуха, в почве.

Окисление металла при коррозии предполагает наличие в окружающей среде окислителей (при электрохимической коррозии их называют деполяризаторы).

Виды деполяризаторов

№ пп	Процесс восстановления окислителя	Потенциал восстановления окислителя, $\varphi_{\text{Ox/Red}}$, В	pH среды
1	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{+4\text{e}^-} 4\text{OH}^-$	+0,816	pH ≥ 7
2	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ \xrightarrow{+4\text{e}^-} 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229	pH < 7
3	$2\text{H}^+ \xrightarrow{+2\text{e}^-} \text{H}_2$	$\varphi = -0,059$ pH	pH $\ll 7$

Электрохимическая коррозия – это электрохимический процесс, идущий на поверхности раздела фаз металл – ионопроводящая среда, имеющий два механизма протекания: гетерогенный и гомогенный. Для гетерогенного механизма необходимым условием, определяющим скорость протекания коррозии, является наличие на поверхности раздела металл – ионопроводящая среда гетерогенных участков с величиной потенциала, отличной от потенциала основного металла. Из-за электронной проводимости металла и ионной проводимости среды эти электрохимические гетерогенные участки замкнуты накоротко на внешнюю (через металл) и внутреннюю (через ионопроводящую среду) цепь. При этом на поверхности металла возникает множество микрогальванических элементов, результатом работы которых и является коррозия. Как пример можно рассмотреть процессы контактной электрохимической коррозии стальных (основной металл – железо) трубопроводов, подсоединённых к медным теплообменникам (рис. 19). Так как кристаллические решетки металлов замкнуты накоротко, то металл более химически активный (с меньшим значением потенциала) поляризуется анодно, а металл с большим значением потенциала – катодно. В процессе коррозии с анодных участков на катодные происходит перемещение электронов, т. е. течет электрический ток. На анодных участках идет растворение (окисление) металла, а на катодных – ассимиляция избыточных электронов какими-либо деполяризаторами, в данном случае это кислородный деполяризатор. Как правило, продуктами электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией являются оксидные или гидроксидные соединения, причем такие продукты прочно удерживаются на металлической поверхности адсорбционными силами. Электрохимическая микрогетерогенность металлической поверхности вызывается загрязнением основного металла более положительными (по потенциалу) включениями, металлическими и не металлическими, но обладающими электронной проводимостью.

Например, продукты окисления металлов в процессе коррозии могут играть роль катодных участков, при этом микрогетерогенность металлической поверхности возрастает и скорость коррозии увеличивается.

В случае гомогенного механизма коррозии металлов катодные и анодные процессы могут протекать на одном и том же участке поверхности раздела, чередуясь во времени. По такому механизму подвергаются коррозии наиболее чистые металлы. В этом случае неоднородность поверхности металла возникает при наличии разнородных атомов в кристаллической решетке металла, различия активностей отдельных атомов на поверхности вследствие неодинаковой топографии в кристаллической решетке.

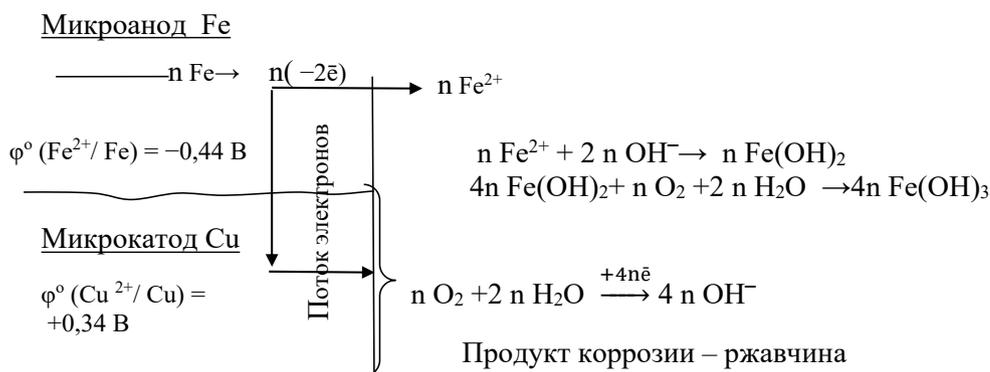


Рис. 19. Схема работы микрогальванического элемента на поверхности металла

Коррозионные процессы классифицируют по механизму взаимодействия металлов с внешней средой; по виду коррозионной среды и условиям протекания процесса; по характеру коррозионных разрушений; по видам дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

Наиболее часто встречающиеся виды коррозии металлов:

1) *местная* (локальная или неравномерная) коррозия охватывает отдельные участки поверхности металла, данный вид коррозии может наблюдаться в виде отдельных пятен, не сильно углубленных в толщу металла; язв – разрушений, имеющих вид раковины, сильно углубленной в толщу металла, или точек (питтингов), глубоко проникающих в металл;

2) *сплошной, или равномерной*, называется коррозия, охватывающая всю поверхность металла и протекающая с одинаковой скоростью по всей поверхности металла;

3) *подповерхностная* коррозия начинается на поверхности, но затем распространяется в глубине металла; продукты коррозии оказываются сосредоточенными в полостях металла, этот вид коррозии вызывает вспучивание и расслоение металлических изделий;

4) *атмосферная* коррозия – это коррозия металлов во влажной атмосфере Земли, как правило, с кислородной деполяризацией;

5) *межкристаллитная* коррозия характеризуется разрушением металла по границам зерен. Она особенно опасна тем, что внешний вид металла не меняется, но он быстро теряет прочность и пластичность и легко разрушается. Связано это с образованием между зернами рыхлых малопрочных продуктов коррозии. Этому виду разрушений особенно подвержены хромистые и хромо-никелевые стали, никелевые и алюминиевые сплавы;

6) *контактная* коррозия – это вид коррозии, вызванный контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите.

Существуют и другие виды коррозии (почвенная, щелевая, радиационная и др.).

Все способы и методы борьбы с коррозией можно разделить на три группы.

I. *Воздействие на металлическую систему:*

- а) использование наиболее чистых металлов;
- б) использование коррозионно-стойких сплавов.

II. *Воздействие на окружающую среду и изоляция от неё:*

а) удаление окислителей из среды (возможно только в замкнутых циклах водоподготовки), активаторов коррозии (CO_2 , SO_2 , Cl^- , F^- и т. д.) и электролитов;

б) нанесение различных изоляционных покрытий на металл (лаков, красок, полимеров, смазок, пассивирующих металл пленок), покрытие металла коррозионно стойким металлом;

в) использование ингибиторов коррозии.

III. *Воздействие на структуру двойного электрического слоя на межфазной границе металл – окружающая среда (электрохимические метода защиты):*

а) *катодная защита* – снижение скорости коррозии наложением потенциала катодного направления от внешнего источника электрического тока

б) *протекторная защита* – разновидность катодной защиты, при использовании протекторной защиты к защищаемому объекту подсоединяется металл с более электроотрицательным потенциалом, т. е. искусственно создается гальванопара, в которой идет разрушение не конструкции, а протектора. Со временем протектор разрушается, и его заменяют на новый;

в) *анодная защита*, при которой наложение потенциала анодного направления от внешнего источника электроэнергии смещает потенциал защищаемого металла в более положительную сторону до достижения пассивного устойчивого состояния системы.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Возможно ли в стандартных условиях самопроизвольное протекание окислительно-восстановительного процесса между ионами Sn^{2+} и Ce^{4+} , если стандартные потенциалы соответствующих систем имеют значения

- а) $\varphi^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ В}$; б) $\varphi^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1,74 \text{ В}$?

Решение

1) Термодинамическим условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции в прямом направлении является отрицательное значение изменения энергии Гиббса $\Delta G < 0$, которое определяется электрической работой (A) по переносу заряда ($n \cdot F$) в пространстве: $\Delta G = -A$.

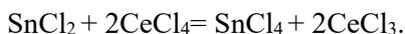
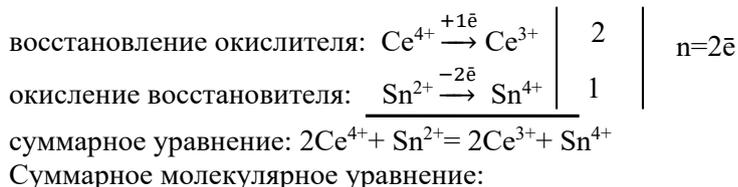
2) Работу (A) по переносу заряда в пространстве можно рассчитать, используя максимальную разность потенциалов между точками переноса заряда или ЭДС (E, B): $A = n \cdot F \cdot E$,

$$E = \varphi_{\text{окислитель}} - \varphi_{\text{восстановитель}},$$

где n – количество передаваемых в элементарном процессе электронов; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); E – максимальная разность потенциалов

между точками переноса заряда (электродвижущая сила). Отрицательное значение изменения изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$) может быть только при условии: $\varphi_{\text{окислитель}} > \varphi_{\text{восстановитель}}$.

3) Так как $\varphi_{\text{б}}^{\circ} > \varphi_{\text{а}}^{\circ}$, следовательно, окислитель содержится в системе б) (это ионы Ce^{4+}), а восстановитель находится в системе а) (это ионы Sn^{2+}). Процессы окисления и восстановления



4) Рассчитываем стандартную ЭДС: $E^{\circ} = \varphi_{\text{б}}^{\circ} - \varphi_{\text{а}}^{\circ}$;

$E^{\circ} = 1,74 - 0,15 = 1,59$ В; рассчитываем энергию Гиббса:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E,$$

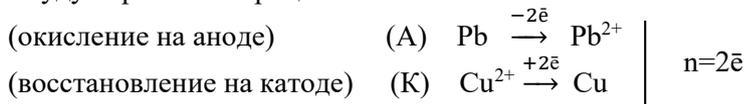
$$\Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 1,59 = -306870 \text{ Дж/моль} = -306,87 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: так как $\Delta G < 0$ ($-306,87$ кДж/моль), следовательно, данный процесс возможен в стандартных условиях.

Пример 2. Покажет ли амперметр ток во внешней цепи гальванического элемента (при стандартных значениях температуры и давления), в основе работы которого лежит суммарная токообразующая реакция: $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$. Концентрация ионов свинца в растворе со свинцовым электродом составляет $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л, а концентрация ионов меди в растворе с медным электродом равна $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л. Приведите схему гальванического элемента и расставьте полярность электродов. Значения стандартных потенциалов соответствующих электрохимических систем см. в справочнике. Рассчитайте константу равновесия токообразующей реакции.

Решение

1) Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, $\varphi_{\text{б}}^{\circ} > \varphi_{\text{а}}^{\circ}$, можно предположить, что полуэлемент (а) является в данном гальваническом элементе анодной системой, а полуэлемент (б) – катодной. При этом на электродах будут протекать процессы:



токообразующая реакция: $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$

2) Рассчитываем потенциалы электродов, используя формулу Нернста, при данных концентрациях электродных растворов:

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Pb}^{2+}]; \quad \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 + (0,059/2) \cdot \lg 10^{-2} = -0,19 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + (0,059/2) \cdot \lg 10^{-1} = +0,31 \text{ В.}$$

3) Рассчитываем ЭДС (E, В) элемента и энергию Гиббса токообразующей реакции:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}, \quad E = +0,31 - (-0,19) = +0,50 \text{ В;}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E, \quad \Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 0,50 = -96500 \text{ Дж/моль} = -96,5 \text{ кДж/моль.}$$

Схема гальванического элемента:



4) Значение константы равновесия находим по формуле:

$$K_{\text{Ox/Red}} = 10^{nFE^0/2,3RT}; \text{ где } n - \text{ число электронов, участвующих в реакции (} n = 2\bar{e}\text{), } E^0 - \text{ стандартное значение ЭДС.}$$

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = 0,34 - (-0,13) = 0,47 \text{ (В),}$$

$$K_{\text{Ox/Red}} = 10^{nFE^0/2,3RT}.$$

$$K_{\text{Ox/Red}} = 10^{2 \cdot 96500 \cdot 0,47 / 2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 10^{15,9} = 10^{0,9} \cdot 10^{15} = 8,3 \cdot 10^{15}.$$

$$K_{\text{Ox/Red}} = 10 = 10^{15,9} = 10^{0,9} \cdot 10^{15} = 8,3 \cdot 10^{15} \gg 10^4.$$

Большое значение константы равновесия говорит о том, что токообразующая реакция практически протекает только в прямом направлении.

Ответ: так как $E > 0$ (+0,50 В) и $\Delta G < 0$ (-96,5 кДж/моль), следовательно, данный гальванический элемент находится в рабочем состоянии, и во внешней цепи наблюдается электрический ток.

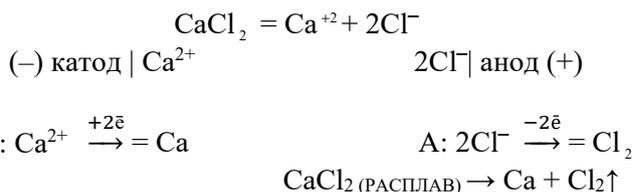
Пример 3. Будут ли отличаться по составу продукты электролиза расплава и водного раствора хлорида кальция, если при электролизе использовались графитовые электроды?

Решение

При электролизе на катоде происходит процесс восстановления вещества за счет электронов из внешней электрической цепи, а на аноде происходит процесс окисления – отдача электронов в цепь.

1) При прохождении тока через расплав хлорида кальция катионы кальция Ca^{2+} движутся к отрицательно-заряженному электроду (катоде), на котором восстанавливаются. Хлорид ионы Cl^- перемещаются к положительно заряженному электроду (аноду) и, отдавая электроны, окисляются.

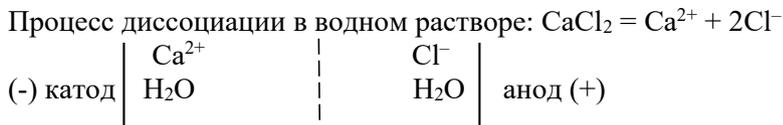
Электролиз расплава хлорида кальция можно представить схемой:



Продуктами электролиза системы № 1 являются металлический кальций и газообразный хлор.

2) На ход электролиза из водных растворов большое влияние оказывают растворитель и материал электродов. При выборе наиболее вероятного процесса на катоде и аноде необходимо следовать правилам катодного восстановления и анодного окисления. Так как материалом анода является графит, который электролитически не окисляется, то такой электрод называется инертным.

Электролиз водного раствора хлорида кальция можно представить схемой:



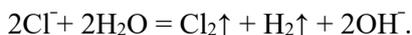
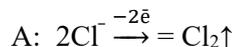
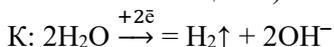
$$\varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^0 = -2,9 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36 \text{ В}$$

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-}^0 = -0,83 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,5 \text{ В}$$

На катоде разряжается самый сильный окислитель (с максимальным значением потенциала), на аноде – самый сильный восстановитель (с минимальным значением потенциала):



Молекулярное уравнение электролиза: $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Продуктами электролиза системы № 2 являются газообразный водород, и в прикатодном пространстве электролизёра накапливается раствор KOH; на аноде выделяется газообразный хлор.

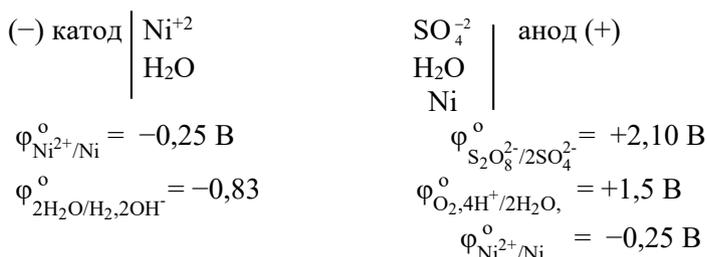
Ответ: продукты электролиза расплава и водного раствора хлорида кальция различаются.

Пример 4. Как изменилась масса анода при электролизе водного раствора сульфата никеля с электродами из никеля, если через этот электролит пропустили ток в 0,5 А в течение 5 ч?

Решение

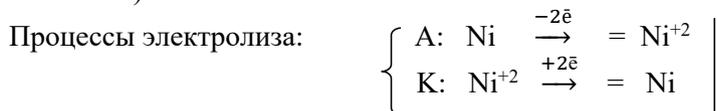
1) Процесс диссоциации соли в воде: $\text{NiSO}_4 = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

Приводим схему электролиза водного раствора сульфата никеля с растворимыми никелевыми электродами:



Самый вероятный восстановитель (с минимальным потенциалом окисления) на аноде это металлический никель, т. е. материал анода, на катоде восста-

навливается самый сильный окислитель Ni^{2+} (с максимальным потенциалом восстановления).



Используя закон Фарадея, рассчитываем массу никеля, растворившегося на аноде:

$$m(\text{Ni}) = M(\text{Ni}) \cdot I \cdot \tau / (z \cdot F);$$

$$m(\text{Ni}) = 59 \cdot 0,5 \cdot 5 \cdot 60 \cdot 60 / (2 \cdot 96500) = 2,75 \text{ г}, \Delta m_{\text{анода}} = m(\text{Ni}) = 2,75 \text{ г}.$$

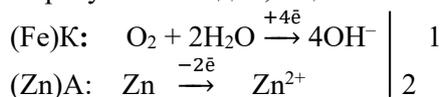
Ответ: масса анода уменьшилась на 2,75 г.

Пример 5. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты железа. Для обоих случаев приведите уравнения электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом. Приведите схемы работающих гальванических элементов.

Решение

Протекторная защита заключается в присоединении к защищаемому металлическому изделию металла с более отрицательным значением стандартного электродного потенциала φ° , т. е. более активного металла. Для защиты железа подойдут, например, цинк и бериллий: а) $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$; б) $\varphi_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}^{\circ} = -1,85 \text{ В}$.

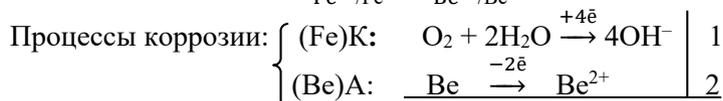
Запишем уравнения электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом для системы: 1) Fe–Zn; железо в данной паре металлов поляризуется катодно, а цинк является анодом.



Молекулярное уравнение: $2\text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Схема элемента: $(-)(\text{A}) \text{Zn} \mid \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \mid \text{Fe} (\text{K}) (+)$.

2) Система Fe–Be, в данной паре также железо будет являться катодом, бериллий – анодом, так как $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} > \varphi_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}^{\circ}$.



Молекулярное уравнение: $2\text{Be} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Be}(\text{OH})_2$.

Схема элемента: $(-)(\text{A}) \text{Be} \mid \text{Be}(\text{OH})_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \mid \text{Fe} (\text{K})(+)$.

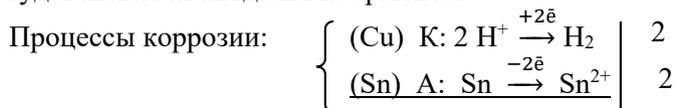
Ответ: цинк и бериллий могут являться протекторами.

Пример 6. К какому типу покрытия относится олово на меди и на железе? Какие процессы будут протекать при коррозии указанных пар в кислой среде?

Решение

В кислой среде деполяризатором является ион водорода H^+ .

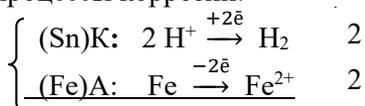
1) В паре $\text{Sn} \rightarrow \text{Cu}$ анодом будет являться олово, так как $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ ($\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$), следовательно, олово на меди будет являться анодным покрытием.



Молекулярное уравнение: $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$.

Схема элемента: $(-)(\text{A}) \text{ Sn} \mid \text{SnCl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HCl} \mid \text{Cu} (\text{K})(+)$.

2) В паре $\text{Sn} \rightarrow \text{Fe}$ анодом является железо, так как $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 > \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$ ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), следовательно, олово на железе является катодным покрытием, и при нарушении целостности покрытия протекают процессы коррозии:



Молекулярное уравнение: $\text{Fe} + 2 \text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.

Схема элемента: $(-)(\text{A}) \text{ Fe} \mid \text{FeCl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HCl} \mid \text{Sn} (\text{K})(+)$.

Ответ: олово по отношению к меди является анодным покрытием, а по отношению к железу – катодным.

Контрольные вопросы и задания

Вариант 1

1. Каким типом проводимости должен обладать материал электрода в гальваническом элементе и при электролизе?

2. Какая схема будет соответствовать гальваническому элементу, в основе работы которого лежит токообразующая реакция: $\text{Zn} + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{Ag}$? Определите значение константы равновесия этой реакции в стандартных условиях.

а) $(-) \text{ Zn} \mid \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag} (+)$;

б) $(+) \text{ Zn} \mid \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag} (-)$;

в) $(-) \text{ Zn} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Ag} (+)$.

3. Какой процесс протекает на аноде в гальваническом элементе $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} (1\text{M}) \parallel \text{H}^+ (0,1\text{M}) \mid \text{H}_2, \text{Pt}$?

а) $\text{Ni} \xrightarrow{-2\bar{e}} \text{Ni}^{2+}$; б) $\text{H}_2 \xrightarrow{-2\bar{e}} 2\text{H}^+$; в) $\text{Pt} \xrightarrow{-2\bar{e}} \text{Pt}^{2+}$.

Рассчитать ЭДС (E) данного элемента.

4. Какой процесс протекает на катоде при электролизе водного раствора сульфата натрия:

а) $\text{Na}^+ \xrightarrow{+1\bar{e}} \text{Na}$ ($\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71 \text{ В}$);

б) $2\text{H}^+ \xrightarrow{+2\bar{e}} \text{H}_2$ ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$);

в) $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{+2\bar{e}} \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ($\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{HO}^-}^0 = -0,41 \text{ В}$).

Свой выбор мотивируйте и рассчитайте количество вещества, которое выделяется за 1 минуту при силе тока 0,5 А.

5. С каким из металлов: а) с серебром; б) с цинком; в) с оловом, конструкционный контакт стальной детали является наиболее опасным, если:

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В}; \quad \varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14 \text{ В};$$

$$\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = +0,80 \text{ В}; \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В?}$$

Приведите схему гальванического элемента, работающего при атмосферной коррозии.

Вариант 2

1. Гальваническим элементом называется устройство, в котором:

а) происходит преобразование химической энергии окислительно-восстановительного процесса в электрическую энергию; б) происходит преобразование тепловой энергии в механическую работу; в) происходит преобразование химической энергии окислительно-восстановительного процесса в тепловую энергию. Выберите правильный ответ и приведите обоснование.

2. Катодом или анодом является водородный электрод в гальваническом элементе: $Pt, H_2 | HCl (1M) || AgNO_3 | Ag$? Рассчитайте потенциалы электродов, учитывая, что концентрация электродного раствора серебра равна 0,01 моль/л. Приведите процессы на электродах и расставьте полюсность электродов.

3. Приведите процессы, протекающие на электродах в гальваническом элементе, и токообразующую реакцию: $Ni | Ni^{2+} (0,01M) || H^+ (0,1M) | H_2, Pt$. Рассчитайте ЭДС элемента и изменение энергии Гиббса при работе данного элемента.

4. Приведите общую схему электролиза водного раствора КОН. Найдите объем кислорода (н. у.), который выделится при пропускании тока силой 6 А в течение 30 мин.

5. Какие продукты коррозии образуются при нарушении целостности никелевого покрытия на стали во влажном воздухе, если: $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В}$? Приведите схему гальванического элемента, работающего при данном виде коррозии.

Вариант 3

1. Приведите схему гальванического элемента, в котором медь является анодом. Рассчитайте ЭДС (E) этого элемента, если концентрации электродных растворов и анода, и катода равны 0,001 моль/л.

2. Какой вид имеет уравнение Нернста для стандартных расчетов потенциала электрода?

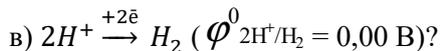
$$а) \varphi_{OX/RED} = \varphi_{OX/RED}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OX]}{[RED]};$$

$$б) \varphi_{OX/RED} = \varphi_{OX/RED}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[RED]}{[OX]};$$

$$в) \varphi_{\text{OX/RED}} = \varphi^0_{\text{OX/RED}} + \frac{RT}{n} \lg \frac{[\text{OX}]}{[\text{RED}]}$$

3. ЭДС гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, равна 272 мВ. Чему равен водородный показатель (рН) раствора, в который погружен анод, если катод погружен в раствор с рН = 3?

4. Какой процесс протекает на медном аноде при электролизе водного раствора серной кислоты:



Ответ обосновать. На сколько уменьшится масса анода за 1 ч пропускания тока силой 1 А?

5. Какой метод защиты от коррозии в морской воде стального корпуса плавучего крана при рН ≈ 7 используется на причалах ($\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$; $\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$): а) протекторная защита; Zn – протектор; б) покрытие из цинка; в) катодная защита? Привести схему гальванического элемента, работающего при коррозии стали в морской воде, записать процессы коррозии.

Вариант 4

1. Чем определяется ЭДС гальванического элемента

(-) Pt, H₂ | H⁺(1 М) || Cu²⁺(1 М) | Cu(+) в стандартных условиях?

а) разностью стандартных потенциалов катода и анода; б) суммой стандартных потенциалов катода и анода; в) разностью потенциалов катода и анода. Какое стандартное значение имеет ЭДС данного элемента?

2. Гальванический элемент имеет схему: (-)Zn | Zn²⁺(1 М) || Cr³⁺(X, М) | Cr (+). При какой концентрации ионов хрома X(Cr³⁺) ЭДС этого элемента равна нулю?

3. Рассчитайте потенциалы электродов и ЭДС гальванического элемента (-)Zn | Zn²⁺(0,1М) || Cd²⁺(0,01М) | Cd (+). Чему равно изменение энергии Гиббса при работе данного элемента?

4. Приведите общую схему электролиза водного раствора соли PtCl₂. Какие вещества и в каких количествах выделяются на электродах за 1 мин при прохождении тока силой 0,5 А?

5. Какие из указанных металлов: а) цинк и магний; б) олово; в) медь, могут служить протектором для защиты стальных изделий от коррозии в морской воде? Для ответа используйте значения стандартных потенциалов.

Вариант 5

1. Какой процесс протекает на аноде в гальваническом элементе:

Bi | Bi³⁺(0,1М) || H⁺(0,01М) | H₂, Pt ?

Рассчитайте потенциалы электродов и расставьте полярность электродов.

2. Приведите схему гальванического элемента, в котором никель является анодом. Рассчитайте ЭДС этого элемента, если концентрация электродного раствора анода равна 0,01 М, а катодного равна 0,001 моль /л.

3. Какое значение имеет стандартная электродвижущая сила (E^0) в гальваническом элементе $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} (1\text{M}) \parallel \text{H}^+ (1\text{M}) \mid \text{H}_2, \text{Pt}$? Анодом или катодом является никель? Определите значение константы равновесия токообразующей реакции в данном элементе.

4. При прохождении через водный раствор нитрата трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите атомную массу металла. Приведите электродные процессы.

5. Какой метод защиты от коррозии в морской воде стального корпуса плавучего крана при $\text{pH} \approx 7$ используется на причалах ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$): а) протекторная защита; Zn – протектор; б) покрытие из цинка; в) катодная защита? Приведите схему гальванического элемента, работающего при коррозии стали в морской воде, запишите процессы коррозии.

Вариант 6

1. Составьте схемы работающих гальванических элементов, используя предложенные электроды: $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+}$; $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}$; $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid 2\text{H}^+$. Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде в данных элементах, уравнения токообразующих реакций. Рассчитайте значения электродных потенциалов при концентрациях: C (катодного электролита) = 1 моль/л, C (анодного электролита) = 0,1 моль/л.

Рассчитайте значение электродвижущей силы гальванического элемента и энергию Гиббса токообразующей реакции.

2. Для водного раствора ZnSO_4 : напишите уравнения процессов, идущих на платиновых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 2 А в течение 0,5 ч.

3. Составьте уравнения электродных процессов, происходящих при контактной коррозии металлических пар: Zn – Fe и Al – Fe; а) в атмосфере влажного воздуха; б) в дистиллированной воде; в) в кислой среде.

4. Как рассчитать ЭДС окислительно-восстановительной реакции?

Каковы критерии самопроизвольного протекания окислительно-восстановительного процесса? Как связана ЭДС с изменением энергии Гиббса?

5. Сформулируйте законы Фарадея. Определите понятие электрохимического эквивалента.

Вариант 7

1. Гальванический элемент имеет схему: $(-)\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(1 \text{ M}) \parallel \text{Cr}^{3+}(?, \text{M}) \mid \text{Cr} (+)$. При какой концентрации ионов хрома $C(\text{Cr}^{3+})$ ЭДС этого элемента равна нулю?

2. Как рассчитать ЭДС окислительно-восстановительной реакции?

Каковы критерии самопроизвольного протекания окислительно-восстановительного процесса? Как связана ЭДС с изменением энергии Гиббса?

3. К какому типу покрытия относится олово на меди и на железе? Какие процессы будут протекать при электрохимической коррозии указанных пар (Sn-Cu; Sn-Fe): а) в кислой среде; б) в атмосфере влажного воздуха?

4. Для водного раствора AgNO_3 : напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1 А в течение 2 ч.

5. Привести уравнение Нернста для расчета электродного потенциала. Какие факторы влияют на величину потенциала? Что называют стандартным электродным потенциалом?

Вариант 8

1. Составьте схемы работающих гальванических элементов, используя предложенные электроды: $\text{Mg} | \text{Mg}^{+2}$, $\text{Cr} | \text{Cr}^{+3}$, $\text{Fe} | \text{Fe}^{+2}$. Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде в данных элементах, уравнения токообразующих реакций. Рассчитайте значения электродных потенциалов при концентрациях: C (катодного электролита) = 1 моль/л, C (анодного электролита) = 0,1 моль/л.

Рассчитайте значение электродвижущей силы гальванического элемента и энергию Гиббса токообразующей реакции.

2. С каким из металлов: а) с медью; б) с цинком; в) с оловом, конструкционный контакт стальной детали является наиболее опасным, если: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$? Привести схему гальванического элемента, работающего при атмосферной коррозии.

3. Определите концентрацию ионов Fe^{3+} в растворе, при которой потенциал железного электрода $\text{Fe} | \text{Fe}^{3+}$ при 298 К равен потенциалу водородного электрода в растворе с $\text{pH} = 2$.

4. Для водного раствора NiSO_4 напишите уравнения процессов, идущих на никелевых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 3 А в течение 1 ч.

5. Какие из металлов (Au, Sn, Mn) могут быть окислены кислородом при 298 К, $\text{pH} = 7$ и стандартных состояниях всех веществ?

Вариант 9

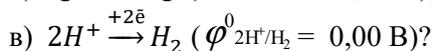
1. Составьте схемы гальванических элементов, используя предложенные электроды: $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}$, $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$, $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+}$. Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде в данных элементах, и уравнения токообразующих реакций. Рассчитайте значения электродных потенциалов при концентрациях: C (катодного электролита) = 1 моль/л, C (анодного электролита) = 0,1 моль/л.

Рассчитайте значение электродвижущей силы гальванического элемента и энергию Гиббса токообразующей реакции.

2. При прохождении через водный раствор нитрата трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите атомную массу металла. Приведите электродные процессы.

3. К какому типу покрытия относится серебро на меди и на стали? Какие процессы будут протекать при коррозии указанных пар: а) в кислой среде; б) в атмосфере влажного воздуха?

4. Какой процесс протекает на серебряном аноде при электролизе водного раствора серной кислоты:



Ответ обосновать. На сколько уменьшится масса анода за 1 ч пропускания тока силой 1 А?

5. Какие из металлов (Pt, Cu, Mn) могут быть окислены кислородом при 298 К, pH = 7 и стандартных состояниях всех веществ?

Вариант 10

1. Составьте схемы работающих гальванических элементов, используя предложенные электроды: Cr | Cr⁺², Ag | Ag⁺¹, Pt | Pt⁺². Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде, уравнения токообразующих реакций. Рассчитайте значения электродных потенциалов при концентрациях: С (катодного электролита) = 10⁻³ моль/л, С (анодного электролита) = 10⁻² моль/л.

2. Для водного раствора Cu(NO₃)₂: напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1А в течение 2 ч.

3. Предложите протектор для защиты изделия из алюминиевой бронзы (сплав меди с алюминием) от коррозии во влажном воздухе. Приведите уравнения протекающих процессов.

4. Будет ли меняться pH в приэлектродных пространствах в процессе электролиза водного раствора AgNO₃ с серебряными электродами? Ответ обосновать.

5. Определите концентрацию ионов Cr³⁺ в растворе, при которой потенциал хромового электрода Cr | Cr³⁺ при 298 К равен потенциалу водородного электрода в растворе с pH = 2.

Вариант 11

1. Покажет ли амперметр ток во внешней цепи гальванического элемента: Ni | Ni²⁺ (10⁻³ М) || H⁺ (10⁻¹ М) | H₂, Pt ?

Для реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента, рассчитайте энергию Гиббса и значение константы равновесия.

2. Для водного раствора Fe(NO₃)₂ напишите уравнения процессов, идущих при электролизе на графитовых электродах; рассчитайте, сколько и каких

веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 2А в течение 3 ч.

3. Определите концентрацию ионов Cr^{3+} в растворе, при которой потенциал хромового электрода при 25°C равен потенциалу водородного электрода в растворе с $\text{pH} = 3$.

4. Составьте уравнения электродных процессов, происходящих при контактной электрохимической коррозии металлической пары $\text{Zn} - \text{Ag}$: а) в атмосфере влажного воздуха; б) в дистиллированной воде; в) в кислой среде.

5. Приведите уравнение Нернста для расчета электродного потенциала. Какие факторы влияют на величину потенциала? Что называют стандартным электродным потенциалом?

Вариант 12

1. Какой метод защиты от коррозии в морской воде стального корпуса плавучего крана при $\text{pH} \approx 7$ используется на причалах ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$): а) протекторная защита; Zn – протектор; б) покрытие из цинка; в) катодная защита? Приведите схему гальванического элемента, работающего при коррозии стали в морской воде, опишите процессы.

2. Для водного раствора K_2SO_4 приведите уравнения процессов, идущих на платиновых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 2А в течение 1 ч.

3. Определите концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе, при которой потенциал медного электрода $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ при 298 К равен потенциалу водородного электрода в растворе с $\text{pH} = 2$.

4. К какому типу покрытия относится покрытие кадмия на меди и на стали? Какие процессы будут протекать при электрохимической коррозии указанных пар ($\text{Cd}-\text{Cu}$; $\text{Cd}-\text{Fe}$): а) в кислой среде; б) в атмосфере влажного воздуха?

5. Как рассчитать ЭДС окислительно-восстановительной реакции?

Каковы критерии самопроизвольного протекания окислительно-восстановительного процесса? Как связана ЭДС с изменением энергии Гиббса?

Вариант 13

1. ЭДС гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, равна 272 мВ. Чему равен водородный показатель (pH) раствора, в который погружен анод, если катод погружен в раствор с $\text{pH} = 2$?

2. Для водного раствора NiSO_4 приведите уравнения процессов, идущих на платиновых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 2А в течение 0,5 ч.

3. Водородный электрод имеет раствор с $\text{pH} = 0$. На сколько изменится потенциал электрода, если раствор нейтрализовать до $\text{pH} = 7$?

4. К какому типу покрытия относится покрытие никелем на меди и на стали? Какие процессы будут протекать при электрохимической коррозии ука-

занных пар (Ni-Cu; Ni-Fe): а) в кислой среде; б) в атмосфере влажного воздуха?

5. Какой метод защиты от коррозии в морской воде стального корпуса плавучего крана при $\text{pH} \approx 7$ используется на причалах ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$): а) протекторная защита; Zn – протектор; б) покрытие из цинка; в) катодная защита? Приведите схему гальванического элемента, работающего при коррозии стали в морской воде, опишите процессы.

Вариант 14

1. Покажет ли амперметр ток во внешней цепи гальванического элемента: $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} (10^{-3} \text{ М}) \parallel \text{H}^+ (10^{-1} \text{ М}) \mid \text{H}_2, \text{Pt}$?

Для реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента, рассчитайте энергию Гиббса и значение константы равновесия.

2. Для водного раствора NaCl напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1А в течение 2 ч.

3. С каким из металлов: а) медь; б) цинк; в) олово, конструкционный контакт стальной детали является наиболее опасным, если: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$? Приведите схему гальванического элемента, работающего при атмосферной коррозии.

4. Составьте уравнения электродных процессов, происходящих при контактной электрохимической коррозии металлической пары $\text{Bi} - \text{Ag}$: а) в атмосфере влажного воздуха; б) в дистиллированной воде; в) в кислой среде.

5. Какое значение имеет стандартная электродвижущая сила (E^0) в гальваническом элементе $\text{Bi} \mid \text{Bi}^{2+} (1\text{М}) \parallel \text{H}^+ (1\text{М}) \mid \text{H}_2, \text{Pt}$? Анодом или катодом является висмут?

Вариант 15

1. С каким из металлов: а) медь; б) цинк; в) олово, конструкционный контакт стальной детали является наиболее опасным, если: $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$? Приведите схему гальванического элемента, работающего при атмосферной коррозии.

2. Определите концентрацию ионов Fe^{+3} в растворе, при которой потенциал железного электрода $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{3+}$ при 298 К равен потенциалу водородного электрода в растворе с $\text{pH} = 2$.

3. Составьте схемы работающих гальванических элементов, используя предложенные электроды: $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{+2}, \text{Zn} \mid \text{Zn}^{+2}, \text{Pt}, \text{H}_2 \mid 2\text{H}^{+1}$. Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде в данных элементах, уравнения токообразующих реакций. Рассчитайте значения электродных потенциалов при концентрациях: $C_{\text{м}}$ (катодного электролита) = 0,1 моль/л, $C_{\text{м}}$ (анодного электролита) = 0,01 моль/л.

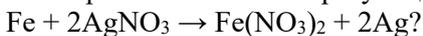
Рассчитайте значение электродвижущей силы гальванического элемента.

4. Для водного раствора $ZnSO_4$: опишите уравнения процессов, идущих на платиновых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 2 А в течение 0,5 ч.

5. Катодом или анодом является водородный электрод в гальваническом элементе: $Pt, H_2 | HCl (1M) || AgNO_3 | Ag$? Рассчитайте потенциалы электродов, учитывая, что концентрация электродного раствора серебра равна 0,01 моль/л, приведите процессы на электродах и расставьте полярность электродов.

Вариант 16

1. Какая схема будет соответствовать гальваническому элементу, в основе работы которого лежит токообразующая реакция:



а) $(-) Fe | Fe(NO_3)_2 || AgNO_3 | Ag (+)$;

б) $(+) Fe | Fe(NO_3)_2 || AgNO_3 | Ag (-)$;

в) $(-) Fe | AgNO_3 || Fe(NO_3)_2 | Ag (+)$.

2. Приведите схему электролиза водного раствора KOH. Найдите объем кислорода (н. у.), который выделится при пропускании тока силой 6 А в течение 30 мин.

3. Какие продукты коррозии образуются при нарушении целостности никелевого покрытия на стали во влажном воздухе, если: $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В; $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25$ В? Опишите схему гальванического элемента, работающего при данном виде коррозии.

4. Для водного раствора $Cu(NO_3)_2$: напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1 А в течение 2 ч.

5. Предложите протектор для защиты изделия из алюминиевой бронзы (сплав меди с алюминием) от коррозии во влажном воздухе. Приведите уравнения протекающих процессов.

Вариант 17

1. Составьте схемы работающих гальванических элементов, используя предложенные электроды: $Cr | Cr^{+2}$, $Ag | Ag^{+1}$, $Pt | Pt$. Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде в данных элементах, уравнения токообразующих реакций. Рассчитайте значения электродных потенциалов при концентрациях: C_M (катодного электролита) = 10^{-2} моль/л, C_M (анодного электролита) = 10^{-1} моль/л.

Рассчитайте значение электродвижущей силы гальванического элемента.

2. С каким из металлов: а) медь; б) цинк; в) олово, конструкционный контакт стальной детали является наиболее опасным, если: $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14$ В;

$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$? Приведите схему гальванического элемента, работающего при атмосферной коррозии.

3. Для водного раствора CuSO_4 : напишите уравнения процессов, идущих на платиновых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1 А в течение 1 ч .

4. Составьте уравнения электродных процессов, происходящих при контактной коррозии металлических пар: $\text{Zn} - \text{Fe}$ и $\text{Al} - \text{Fe}$; а) в атмосфере влажного воздуха; б) в дистиллированной воде; в) в кислой среде.

5. Предложите протектор для защиты металлического контакта сталь – медь от коррозии во влажном воздухе. Приведите уравнения протекающих процессов.

Вариант 18

1. Для водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ напишите уравнения процессов, идущих на медных электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 2 А в течение 1 ч . Изменится ли масса анода в процессе?

2. Предложите протектор для защиты изделия из алюминиевой бронзы (сплав меди с алюминием) от коррозии во влажном воздухе. Приведите уравнения протекающих процессов.

3. Какая схема будет соответствовать гальваническому элементу, в основе работы которого лежит токообразующая реакция: $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$? Определить значение константы равновесия этой реакции в стандартных условиях.

а) $(-) \text{Cu} \mid \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag} (+)$;

б) $(+) \text{Cu} \mid \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag} (-)$;

в) $(-) \text{Cu} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Ag} (+)$.

4. С каким из металлов: а) серебро; б) цинк; в) олово, конструкционный контакт стальной детали является наиболее опасным, если: $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$;

$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$? Приведите схему гальванического элемента, работающего при атмосферной коррозии.

5. Составьте уравнения электродных процессов, происходящих при контактной электрохимической коррозии металлической пары $\text{Ni} - \text{Ag}$: а) в атмосфере влажного воздуха; б) в дистиллированной воде; в) в кислой среде.

Вариант 19

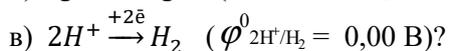
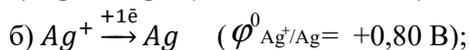
1. Составьте схемы работающих гальванических элементов, используя предложенные электроды: $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{+2}$, $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{+3}$, $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+$. Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде в данных элементах, уравнения токообразующих реакций. Рассчитайте значения электродных потенциалов при: $C_{\text{катодного электролита}} = 1 \text{ моль/л}$, $C_{\text{анодного электролита}} = 0,01 \text{ моль/л}$.

Рассчитайте значение электродвижущей силы гальванического элемента.

2. При прохождении через водный раствор нитрата трехвалентного металла тока силой 1,5А в течение 0,5 ч на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите атомную массу металла. Приведите электродные процессы.

3. К какому типу покрытий относятся никель на меди и на стали? Какие процессы будут протекать при коррозии указанных пар (Ni-Cu; Ni-Fe): а) в кислой среде; б) в атмосфере влажного воздуха?

4. Какой процесс протекает на серебряном аноде при электролизе водного раствора серной кислоты:



Ответ обосновать. На сколько уменьшится масса анода за 1 ч пропускании тока силой 2 А?

5. Какие из металлов (Pt, Cu, Mn) могут быть окислены кислородом при 298 К, рН = 7 и стандартных состояниях всех веществ?

Вариант 20

1. Покажет ли амперметр ток во внешней цепи гальванического элемента: Fe | Fe²⁺ (10⁻³ М) || H⁺ (10⁻¹ М) | H₂, Pt.

Для реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента, рассчитайте энергию Гиббса и значение константы равновесия.

2. Для водного раствора NaCl напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1А в течение 2 ч.

Для реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента, рассчитайте энергию Гиббса и значение константы равновесия.

3. К какому типу покрытия относится олово на меди и на железе? Какие процессы будут протекать при электрохимической коррозии указанных пар (Sn-Cu; Sn-Fe): а) в кислой среде; б) в атмосфере влажного воздуха?

4. Для водного раствора AgNO₃: напишите уравнения процессов, идущих на серебряных электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1А в течение времени 1 ч. Изменится ли масса анода в процессе?

5. Привести уравнение Нернста для расчета электродного потенциала. Какие факторы влияют на величину потенциала? Что называют стандартным электродным потенциалом?

Вариант 21

1. ЭДС гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, равна 272 мВ. Чему равен водородный показатель (рН) раствора, в который погружен анод, если катод погружен в раствор с рН = 1?

2. Для водного раствора K_2SO_4 напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1 А в течение 1,5 ч.

3. Водородный электрод имеет раствор с $pH = 1$. Насколько изменится потенциал электрода, если раствор нейтрализовать до $pH = 7$?

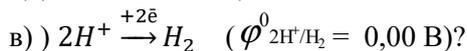
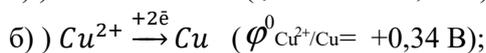
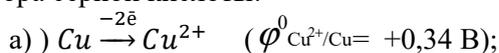
4. К какому типу покрытия относится покрытие никеля на меди и на стали? Какие процессы будут протекать при электрохимической коррозии указанных пар (Ni–Cu; Ni–Fe): а) в кислой среде; б) в атмосфере влажного воздуха?

5. Какой метод защиты от коррозии в морской воде стального корпуса плавучего крана при $pH \approx 7$ используется на причалах ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В; $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В): а) протекторная защита; Zn – протектор; б) покрытие из цинка; в) катодная защита? Приведите схему гальванического элемента, работающего при коррозии стали в морской воде, опишите реакции процесса коррозии.

Вариант 22

1. ЭДС гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, равна 272 мВ. Чему равен водородный показатель (pH) раствора, в который погружен анод, если катод погружен в раствор с $pH = 2$?

2. Какой процесс протекает на медном аноде при электролизе водного раствора серной кислоты:



Ответ поясните. На сколько уменьшится масса анода за 1 ч пропускания тока силой 1 А?

3. Какие коррозионные процессы протекают при нарушении оловянного покрытия на стальном изделии в морской воде ($pH = 7,5$)? Приведите схему гальванического элемента, работающего при данном виде коррозии.

4. Для водного раствора KCl напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 2 А в течение 2 ч.

5. Предложите протектор для защиты металлического контакта сталь – медь от коррозии во влажном воздухе. Приведите уравнения протекающих процессов.

Вариант 23

1. Какой процесс протекает на аноде в гальваническом элементе
 $Ni \mid Ni^{2+} (1M) \parallel H^+ (0,01M) \mid H_2, Pt$?

Рассчитайте потенциалы электродов и расставьте полярность электродов.

2. Приведите схему гальванического элемента, в котором медь является анодом. Рассчитайте ЭДС этого элемента, если концентрация электродного раствора анода равна 0,01 М, а катодного – 0,001 моль /л.

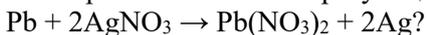
3. Составьте уравнения электродных процессов, происходящих при контактной электрохимической коррозии металлической пары Вi – Ag: а) в атмосфере влажного воздуха; б) в дистиллированной воде; в) в кислой среде.

4. Для водного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1А в течение 1,5 ч.

5. Какой метод защиты от коррозии в морской воде стального корпуса плавучего крана при $\text{pH} \approx 7$ используется на причалах ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$): а) протекторная защита; Zn – протектор; б) покрытие из цинка; в) катодная защита? Приведите схему гальванического элемента, работающего при коррозии стали в морской воде, опишите процессы коррозии.

Вариант 24

1. Какая схема будет соответствовать гальваническому элементу, в основе работы которого лежит токообразующая реакция:



Определите значение константы равновесия этой реакции в стандартных условиях.

а) $(-)\text{Pb} \mid \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag} (+)$;

б) $(+)\text{Pb} \mid \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag} (-)$;

в) $(-)\text{Pb} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Ag} (+)$.

2. Для водного раствора NiCl_2 напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1А в течение 1 ч.

3. С каким из металлов: а) медь; б) цинк; в) олово, конструкционный контакт стальной детали является наиболее опасным, если: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 = -0,14 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$? Приведите схему гальванического элемента, работающего при атмосферной коррозии.

4. Какие продукты коррозии образуются при нарушении никелевого покрытия на стали во влажном воздухе, если: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$? Приведите схему гальванического элемента, работающего при данном виде коррозии.

5. Предложите протектор для защиты изделия из алюминиевой бронзы (сплав меди с алюминием) от коррозии во влажном воздухе. Приведите уравнения протекающих процессов.

Вариант 25

1. Приведите общую схему электролиза водного раствора КОН. Найдите объем газа (условия нормальные), который выделится на: а) катоде; б) аноде при пропускании тока силой 6 А в течение 30 мин.

2. Какие продукты коррозии образуются при нарушении никелевого покрытия на стали во влажном воздухе, если: $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44, В$; $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25, В$? Приведите схему гальванического элемента, работающего при данном виде коррозии.

3. Для водного раствора NaCl напишите уравнения процессов, идущих на графитовых электродах при электролизе; рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 1А в течение 2 ч.

4. С каким из металлов: а) медь; б) цинк; в) олово, конструкционный контакт стальной детали является наиболее опасным, если: $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44, В$; $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14, В$; $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34, В$; $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76, В$? Приведите схему гальванического элемента, работающего при атмосферной коррозии.

5. Составьте уравнения электродных процессов, происходящих при контактной электрохимической коррозии металлической пары Вi – Ag:

- а) в атмосфере влажного воздуха;
- б) в дистиллированной воде;
- в) в кислой среде.

Приложение

Таблица 1

Константы диссоциации слабых кислот

Название	Формула	Константа
Азотистая	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Азотисто-водородная	HN_3	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Алюминиевая	HAlO_2	$4 \cdot 10^{-13}$
Борная (мета)	HBO_2	$7,5 \cdot 10^{-10}$
Борная (орто)	H_3BO_3	(I) $5,8 \cdot 10^{-10}$
		(II) $1,8 \cdot 10^{-13}$
		(III) $1,6 \cdot 10^{-14}$
Бромноватая	HbO_3	$2 \cdot 10^{-1}$
Бромноватистая	HbO	$2,06 \cdot 10^{-9}$
Борная	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	(I) $1 \cdot 10^{-4}$
		(II) $1 \cdot 10^{-9}$
Германиевая	H_2GeO_3	(I) $1,7 \cdot 10^{-9}$
		(II) $1,9 \cdot 10^{-13}$
Иодноватистая	HIO	$2 \cdot 10^{-11}$
Кремниевая (мета)	H_2SiO_3	(I) $2,2 \cdot 10^{-10}$
		(II) $1,6 \cdot 10^{-12}$
Кремниевая (орто)	H_4SiO_4	(I) $1,3 \cdot 10^{-10}$
		(II) $2 \cdot 10^{-12}$
		(III) $2 \cdot 10^{-14}$
		(IV) $2 \cdot 10^{-14}$
Молибденовая	H_2MoO_4	(I) $2,9 \cdot 10^{-3}$
		(II) $1 \cdot 10^{-6}$
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	(I) $5,89 \cdot 10^{-3}$
		(II) $1,05 \cdot 10^{-7}$
		(III) $3,89 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая (мета)	HAsO_2	$6 \cdot 10^{-10}$
Мышьяковистая (орто)	H_3AsO_3	(I) $6 \cdot 10^{-10}$
		(II) $1,7 \cdot 10^{-14}$
Родановодородная	HSCN	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Селенистая	H_2SeO_3	(I) $3,5 \cdot 10^{-3}$
		(II) $5 \cdot 10^{-9}$
Селеновая	H_2SeO_4	(I) $1 \cdot 10^3$
		(II) $1,2 \cdot 10^{-2}$
Селеноводородная	H_2Se	(I) $1,7 \cdot 10^{-4}$
		(II) $1 \cdot 10^{-11}$

Продолжение табл. 1

Название	Формула	Константа
Серная	H_2SO_4	(I) $1 \cdot 10^3$
		(II) $1,2 \cdot 10^{-2}$
Сероводородная	H_2S	(I) $6 \cdot 10^{-8}$
		(II) $1 \cdot 10^{-14}$
Сурьмянистая (мета)	$HSbO_2$	$1 \cdot 10^{-11}$
Теллуристая	H_2TeO_3	(I) $3 \cdot 10^{-3}$
		(II) $2 \cdot 10^{-8}$
Теллуровая	H_2TeO_4	(I) $2,29 \cdot 10^{-8}$
		(II) $6,46 \cdot 10^{-12}$
Тиосерная	$H_2S_2O_3$	(I) $2,2 \cdot 10^{-1}$
		(II) $2,8 \cdot 10^{-2}$
Угольная	H_2CO_3	(I) $4,45 \cdot 10^{-7}$
		(II) $4,69 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Фосфористая (орто)	H_3PO_3	(I) $1,6 \cdot 10^{-3}$
		(II) $6,3 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	(I) $7,52 \cdot 10^{-3}$
		(II) $6,31 \cdot 10^{-8}$
		(III) $1,26 \cdot 10^{-12}$
Пирофосфорная	$H_4P_2O_7$	(I) $1,4 \cdot 10^{-1}$
		(II) $1,1 \cdot 10^{-2}$
		(III) $2,1 \cdot 10^{-7}$
		(IV) $4,1 \cdot 10^{-10}$
Фтороводородная	HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Хлорноватистая	$HClO$	$5 \cdot 10^{-8}$
Хромовая	H_2CrO_4	(I) $1 \cdot 10^{-1}$
		(II) $3,16 \cdot 10^{-7}$
Циановодородная	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	(I) $5,4 \cdot 10^{-2}$
		(II) $5,4 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Константы диссоциации слабых оснований

Название	Формула	Константа
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	(III) $1,38 \cdot 10^{-9}$
		$1,79 \cdot 10^{-5}$
аммония	NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$
бериллия	$Be(OH)_2$	(II) $5 \cdot 10^{-11}$

Название	Формула	Константа
ванадия (III)	$V(OH)_3$	(III) $8,3 \cdot 10^{-12}$
галлия	$Ga(OH)_3$	(II) $1,6 \cdot 10^{-11}$ (III) $4 \cdot 10^{-12}$
железа (II)	$Fe(OH)_2$	(II) $1,3 \cdot 10^{-4}$
железа (III)	$Fe(OH)_3$	(II) $1,82 \cdot 10^{-11}$ (III) $1,35 \cdot 10^{-12}$
кадмия	$Cd(OH)_2$	(II) $5,0 \cdot 10^{-3}$
кальция	$Ca(OH)_2$	(II) $4,3 \cdot 10^{-2}$
кобальта (II)	$Co(OH)_2$	(II) $4 \cdot 10^{-5}$
лантана	$La(OH)_3$	(III) $5,2 \cdot 10^{-4}$
магния	$Mg(OH)_2$	(II) $2,5 \cdot 10^{-3}$
марганца (II)	$Mn(OH)_2$	(II) $5,0 \cdot 10^{-4}$
меди (II)	$Cu(OH)_2$	(II) $3,4 \cdot 10^{-7}$
никеля	$Ni(OH)_2$	(II) $2,5 \cdot 10^{-5}$
свинца	$Pb(OH)_2$	(I) $9,6 \cdot 10^{-4}$ (II) $3,0 \cdot 10^{-8}$
скандия (III)	$Sc(OH)_3$	(III) $7,6 \cdot 10^{-10}$
хрома (III)	$Cr(OH)_3$	(III) $1,02 \cdot 10^{-10}$
цинка	$Zn(OH)_2$	(II) $4 \cdot 10^{-5}$
Гидразин	$N_2H_4 \cdot H_2O$	$2 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	$NH_2OH \cdot H_2O$	$9,33 \cdot 10^{-9}$

Таблица 3

Произведение растворимости веществ в воде

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	Cu ₂ S	$3,6 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	CuS	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ CO ₃	$6,15 \cdot 10^{-12}$	CuCO ₃	$2,36 \cdot 10^{-10}$
AgBrO ₃	$5,5 \cdot 10^{-5}$	CuC ₂ O ₄	$3 \cdot 10^{-8}$
AgIO ₃	$3,49 \cdot 10^{-8}$	FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₂	$1,65 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2 \cdot 10^{-7}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ S	$5,7 \cdot 10^{-50}$	FeC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Ag ₃ PO ₄	$1,46 \cdot 10^{-21}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Al(OH) ₃	$5 \cdot 10^{-33}$	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	MgCO ₃	$2 \cdot 10^{-4}$
BaC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$
BaCrO ₄	$2,4 \cdot 10^{-10}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MgF ₂	$7 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₃	$8 \cdot 10^{-7}$	MnCO ₃	$8,8 \cdot 10^{-10}$
BaF ₂	$1,6 \cdot 10^{-6}$	Mn(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-14}$
Be(OH) ₂	$2,7 \cdot 10^{-10}$	MnS	$7 \cdot 10^{-17}$

Вещество	ПР	Вещество	ПР
Bi(OH) ₃	$3 \cdot 10^{-32}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Bi ₂ S ₃	$7,1 \cdot 10^{-61}$	Ni(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-15}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	NiS	$2 \cdot 10^{-28}$
CaC ₂ O ₄	$2,5 \cdot 10^{-9}$	NiC ₂ O ₄	$4 \cdot 10^{-10}$
CaCrO ₄	$7 \cdot 10^{-4}$	PbBr ₂	$9,2 \cdot 10^{-6}$
CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	PbCO ₃	$3,3 \cdot 10^{-14}$
Ca(OH) ₂	$5,47 \cdot 10^{-6}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-25}$	PbCl ₂	$2,12 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
CdCO ₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	Pb(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
Cd(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-15}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	PbSO ₄	$1 \cdot 10^{-8}$
Co(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-16}$	Sb(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-42}$
Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$	Sb ₂ S ₃	$2,9 \cdot 10^{-59}$
CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Sn(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-26}$
SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$	SrSO ₄	$2,8 \cdot 10^{-7}$
SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$	Zn(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-17}$
Sr(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$	ZnCO ₃	$6 \cdot 10^{-11}$
Sn(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-56}$	ZnC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$
SnS	$1 \cdot 10^{-27}$	ZnS	$1,3 \cdot 10^{-23}$
SrCO ₃	$9,42 \cdot 10^{-10}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$

Таблица 4

Термодинамические константы некоторых веществ и ионов

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
Ac (к)	0	0	62,8
Ac ₂ O ₃	-2050,1	-1958,1	133,9
Ag (г)	284,9	246,1	172,9
Ag (к)	0	0	42,6
Ag ⁺ (р)	105,6	77,2	72,7
AgBr (к)	-100,3	-97,3	107,2
AgCN (к)	146,0	157,0	107,3
[Ag(CN) ₂] ⁻ (р)	-	301,7	201,4
Ag ₂ CrO ₄ (к)	-721,3	-635,0	217,6
AgCl (к)	-127,2	-109,9	96,2
AgF (к)	-206,0	-188,0	83,7
AgI (к)	-61,9	-66,4	115,5
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ (р)	-	-17,6	246,3
AgNO ₃ (к)	-124,6	-33,6	141,0
Ag ₂ O (к)	-31,2	-11,3	121,0
Ag ₂ S (к)	-32,8	-40,8	144,0
Ag ₂ SO ₄ (к)	-717,7	-620,0	199,9
Al (г)	326,3	288,7	164,4

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
Al (к)	0	0	28,4
Al ³⁺ (р)	-530,0	-490,5	-301
AlBr ₃ (к)	-513,4	-490,6	180,2
Al ₄ C ₃ (к)	-209	-196	88,95
AlCl ₃ (к)	-704,6	-629,0	109,4
AlCl ₃ ·6H ₂ O (к)	-2693,4	-2262,8	318,2
AlF ₃ (к)	-1511,4	-1432,1	66,5
AlF ₆ ³⁻ (р)	-2519,2	-2276,4	24
AlH ₃ (к)	-11,4	46,4	30,0
AlI ₃ (к)	-308	-304	189,5
AlN (к)	-318	-287,4	20,2
Al(OH) ₃ (к)	-1315	-1157	70,1
Al(OH) ₄ ⁻ (р)	-1507,5	-1307,5	89,7
AlSb (к)	-96,2	-	72,97
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,8	-1583,3	50,95
Al ₂ S ₃ (к)	-723,4	-492,5	96
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3444,1	-3102,9	239,4
Ar (г)	0	0	154,7
As (г)	288,7	142,2	175,1
As (серый, к)	0	0	35,6
AsBr ₃ (к)	-197,5	-161,7	159,0
AsCl ₃ (ж)	-305,0	-268,4	212,5
AsF ₃ (г)	-920,65	-907,7	289,0
AsF ₅ (г)	-1236,8	-1172,5	-
AsH ₃ (г)	66,4	68,9	223,0
AsI ₃ (к)	-58,2	-65,8	163,6
AsO ₄ ³⁻ (р)	-880	-648	-163
As ₂ O ₃ (к)	-1334,7	-1176,4	233,5
As ₂ O ₅ (к)	-927,0	-784,3	105,5
H ₃ AsO ₃ (р)	-747,2	-640,5	179,3
H ₃ AsO ₄ (р)	-902,5	-765,7	205,0
As ₂ S ₃ (к)	-159	-158,0	163,6
At (г)	97,2	59,6	186,98
At ₂ (г)	87,9	37,5	276,1
At ⁻ (г)	-178,7	-202,5	175,4
Au (г)	364	329,1	180,4
Au (к)	0	0	47,44
Au ⁺ (р)	222,0	179,0	128,0
HAuO ₃ ²⁻ (р)	-	-174,9	-
AuBr ₃ (к)	-54,0	-14,7	155,1
AuBr ₄ ⁻ (р)	-	-159,4	313,8

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
Au(CN) ₂ ⁻ (р)	–	269,4	123,4
AuCl (к)	–36,4	–14,6	85,98
AuCl ₃ (к)	–118,4	–53,6	164,4
AuCl ₄ ⁻ (р)	–322,5	–235,8	268,5
AuF ₃ (к)	–348,5	–297	113
Au(OH) ₃ (к)	–277,8	–349,8	121
Au ₂ O ₃ (к)	–13,0	–48,7	134
B (г)	544	517,6	163,3
B (к)	0	0	5,8
BBr ₃ (к)	–	–237,5	228,5
BCl ₃ (ж)	–427,2	–387,2	206
BF ₃ (г)	–1137,6	–1120,0	254,47
BF ₄ ⁻ (р)	–1572,6	–1483,0	176,4
B ₂ H ₆ (г)	38,5	89,6	232
BN (к)	–252,8	–226,8	14,8
B(OH) ₄ ⁻ (р)	–1345,0	–1153,7	101,1
B ₂ O ₃ (к)	–1273,8	–1193,7	54,0
HBO ₂ (к)	–795	–736,1	240,2
H ₃ BO ₃ (к)	–1094,9	–951,8	88,8
B ₂ S ₃	–	238,1	106,3
Ba (г)	174,6	144,8	170,1
Ba (к)	0	0	67
Ba ²⁺ (р)	–538,0	–561,1	9,6
BaBr ₂ (к)	–756,5	–732	150
BaCO ₃ (к)	–1217,1	–1137,2	113,0
BaCl ₂ (к)	–859,1	–811,4	123,8
Ba(ClO ₃) ₂ (к)	–	–556,9	234,3
Ba(ClO ₄) ₂ (к)	–858,98	–535,6	255,2
BaCrO ₄ (к)	–1368	–1325,2	155,6
BaF ₂ (к)	–1207,9	–1137,7	96,4
BaI ₂ (к)	–605,4	–619	167
Ba(NO ₃) ₂ (к)	–992,7	–797,3	213,9
BaO (к)	–553,9	–525,4	70,5
BaO ₂ (к)	–634,7	–588,2	77,5
Ba(OH) ₂ (к)	–945,4	–855,4	100,5
Ba ₃ (PO ₄) ₂ (к)	–3960,2	–3951,4	355,6
BaS (к)	–460,5	–456	78,3
BaSO ₄ (к)	–1474,2	–1363,2	132,3
BaSiO ₃ (к)	–1590,1	–1525,9	109,6
Ba ₂ SiO ₄ (к)	–2265,6	–2145,6	176,1

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
BaTiO ₃ (к)	-1663,6	-1574,9	107,9
Be (г)	326,5	288,8	136,2
Be (к)	0	0	9,5
Be ²⁺ (р)	–	-381,2	196,6
BeBr ₂ (к)	-330	-354	103
Be ₂ C (к)	-90,8	-88,3	16,3
BeCO ₃ (к)	-982	-944,7	67,29
BeCl ₂ (к)	-494	-468	63
BeF ₂ (к)	-1010	-941	45
BeH ₂ (к)	125,5	115,7	173
BeI ₂ (к)	-165	-210	130
BeO (к)	-598	-582	14,1
Be(OH) ₂ (к)	-907	-818	55,6
BeSO ₄ (к)	-1197	-1088	90
Bi (г)	207,1	159,6	186,9
Bi (к)	0	0	56,9
Bi ³⁺ (р)	81	91,9	-175
BiCl ₃ (к)	-378,9	-313,3	171,5
BiCl ₄ ⁻ (р)	–	482,1	–
BiI ₃ (к)	-108,9	-175,4	234,0
BiOCl (к)	-371,4	-231,2	102,6
Bi(OH) ₃ (к)	-711,8	-580,3	118
Bi ₂ O ₃ (к)	-578,2	-497,7	151
Bi ₂ S ₃ (к)	-155,7	-153,0	200,4
Bi ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-2554	-2583,3	–
Br (г)	111,8	82,4	186,9
Br ⁻ (г)	-218,9	-238,7	163,4
Br ⁻ (р)	-131,2	-107,1	83,3
Br ₂ (г)	-30,9	3,1	245,5
Br ₂ (ж)	0	0	152,2
BrF (г)	-42,4	-57,7	228,9
BrF ₃ (ж)	-303,1	-242,9	178,1
BrF ₅ (г)	428,9	-350,3	319,2
BrO ₃ ⁻ (р)	-40,2	1,84	161,1
HBr (г)	-36,1	-53,4	198,7
HBrO (р)	-112,97	-82,4	142,3
C (г)	712,5	669,7	157,99
C (алмаз, к)	1,828	2,834	2,37
CCl ₄ (г)	-102,93	-60,63	309,74
CCl ₄ (ж)	-135,44	-64,7	214,6
CF ₄ (г)	-933,7	-888,97	216,6

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
CH ₄ (г)	-74,86	-50,85	186,44
Cl ₄ (г)	–	260,90	391,83
CN ⁻ (р)	–	171,6	96,4
CO (г)	-110,6	-137,2	197,7
COCl ₂ (г)	-220,3	-266,9	283,9
COF ₂ (г)	-634,71	-619,23	258,49
CO ₂ (г)	-393,8	-394,6	213,8
CO ₃ ²⁻ (р)	-676,3	-528,1	-54,9
CS ₂ (ж)	88,8	64,5	151,1
CS ₂ (г)	115,3	65,1	237,8
CH ₄ (г)	-74,85	-50,85	186,27
CH ₃ OH (г)	-201,2	-161,9	237,6
CH ₃ OH (ж)	-238,6	-166,2	126,8
CH ₃ COOH (ж)	-484,09	-389,36	159,83
C ₂ H ₂ (г)	226,75	209,21	200,82
C ₂ H ₄ (г)	52,30	68,14	219,45
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	-32,93	229,49
C ₂ H ₅ OH (ж)	-227,7	-174,8	160,7
C ₃ H ₈ (г)	-103,8	-23,5	269,9
CH ₃ COCH ₃ (ж)	-248,11	-155,42	200,41
n-C ₄ H ₁₀ (г)	-124,7	-15,7	310,0
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ (ж)	-279,49	-123,05	253,13
C ₆ H ₆ (г)	82,9	129,7	269,2
C ₆ H ₆ (ж)	49,0	124,5	172,8
C ₈ H ₁₈ (ж)	-250,0	6,5	360,8
C ₆ H ₅ COOH (к)	-385,14	-245,24	167,57
H ₂ NCONH ₂ (к)	-333,17	-197,15	104,00
C ₆ H ₅ NO ₂ (ж)	15,90	146,20	224,26
C ₆ H ₅ NH ₂ (ж)	31,01	149,08	191,29
C ₆ H ₁₂ O ₆ (к)	-1260	-919,5	288,9
HCN (ж)	-109,6	-125,6	113,2
HCO ₃ ⁻ (р)	-691,1	-587,1	95,0
H ₂ CO ₃ (р)	-699,5	-619,2	187,4
Ca (г)	177,3	143,6	154,8
Ca (к)	0	0	41,45
Ca ²⁺ (р)	-542,96	-553,0	-55,2
Ca(AlO ₂) ₂ (к)	-2327,9	-2210,2	144,3
Ca(BO ₂) ₂ (к)	-2030,96	-1924,2	105,2
CaBr ₂ (к)	-683,3	-664,0	130
CaBr ₂ ·6H ₂ O (к)	-2507,9	-254,5	410
CaC ₂ (к)	-59,9	-64,9	70,0

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
CaCO ₃ (кальцит, κ)	-1207,7	-1129,6	91,6
CaCl ₂ (κ)	-796,3	-748,9	104,7
CaCl ₂ ·6H ₂ O (κ)	-2599,6	-2198,9	285,1
CaCrO ₄ (κ)	-1380,0	-1278,2	134
Ca(CrO ₂) ₂ (κ)	-2068	-1936,4	120,9
CaF ₂ (κ)	-1220,5	-1168,1	68,9
CaHPO ₄ (κ)	-1815,6	-1682,4	111,5
CaHPO ₄ ·2H ₂ O (κ)	-2405,2	-2156,2	189,6
CaH ₂ (κ)	-188,7	-149,8	42
CaI ₂ (κ)	-534,7	-529,0	142
CaO (κ)	-635	-603,6	39,7
CaO ₂ (κ)	-651,7	-598	43,1
Ca(OH) ₂ (κ)	-986,8	-899,2	83,4
CaS (κ)	-482,7	-477,7	56,5
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O (κ)	-1577,8	-1437,8	130,6
CaSO ₄ ·2H ₂ O (гипс, κ)	-2023,98	-1798,7	194,3
CaSiO ₃ (κ)	-1636,0	-1550,8	81,98
Ca ₂ SiO ₄ (κ)	-2307,43	-2192,42	127,61
CaWO ₄ (κ)	-1683,6	-1576,9	151,0
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (κ, β)	-4123,6	-3887,4	236,1
Ca ₃ N ₂ (κ)	-431,8	-368,6	105
Cd (г)	112,0	77,2	167,6
Cd (κ)	0	0	51,76
Cd ²⁺ (р)	-72,4	-77,7	-61,1
CdBr ₂ (κ)	-315,3	-295,8	138,33
CdCO ₃ (κ)	-754,6	-674,5	96,7
CdCl ₂ (κ)	-390,8	-343,2	115,27
CdF ₂ (κ)	-700,4	-649,5	84
CdI ₂ (κ)	-204,2	-201,3	158,32
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (κ)	-1236,5	-1653,2	393,0
Cd(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O (κ)	-	-748,936	-
CdO (κ)	-260,0	-229,3	54,8
Cd(OH) ₂ (κ)	-561,5	-473,8	93,04
Cd(OH) ₄ ²⁻ (р)	-	-755,0	-
CdS (κ)	-156,9	-153,2	71,1
CdSO ₄ (κ)	-934,4	-823,9	123,05
Cl (г)	121,3	-105,3	165,1
Cl ⁻ (г)	-233,6	-239,9	153,2
Cl ⁻ (р)	-167,2	-131,4	56,6
Cl ₂ (г)	0	0	222,9

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
ClF (г)	-42,9	-51,4	217,8
ClF ₃ (ж)	-157,7	-117,8	281,5
ClO ⁻ (р)	-110,1	-36,6	33
ClO ₂ (г)	105	122,3	257,0
ClO ₂ ⁻ (р)	-69,0	14,6	100,4
ClO ₃ ⁻ (р)	-98,3	-2,6	163,2
ClO ₄ ⁻ (р)	-131,4	-10,8	180,7
Cl ₂ O (г)	75,7	93	266,2
Cl ₂ O ₇ (г)	286,6	399,1	-
Cl ₂ O ₇ (ж)	251	-	-
HCl (г)	-92,4	-94,5	186,9
HCl (р)	-166,9	-131,2	56,5
HClO (р)	-124,3	-79,6	129
HClO ₄ (ж)	-34,5	84,0	188,4
Co (г)	424,7	333,8	179,4
Co (к)	0	0	30,1
Co ²⁺ (р)	-59,4	-53,6	-110,5
Co ³⁺ (р)	-94,2	-129,7	-285,0
CoBr ₂ (к)	-232,2	-210,5	135,6
CoCO ₃ (к)	-722,6	-651,0	-
CoCl ₂ (к)	-310,2	-267,5	109,7
CoI ₂ (к)	-102,1	-97,5	158,2
Co(NH ₃) ₆ ²⁺ (р)		-238,5	
Co(NH ₃) ₆ ³⁺ (р)		-221	333,6
Co(NO ₃) ₂ (к)	-421,8	-243,3	192
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (к)	-1655,6		
CoO (к)	-239,7	-215,2	52,8
Co(OH) ₂ (к)	-541,0	-456,1	82,0
Co(OH) ₃ (к)	-726,0	-596,8	100
CoS (к)	-84,5	-96,1	-
CoSO ₄ (к)	-889,5	-783,7	117,5
CoSO ₄ ·7H ₂ O (к)	-	-2475,5	406,1
Co ₂ C (к)	-	29,7	124,7
Co ₃ O ₄ (к)	-880	-769,1	103,0
Cr (г)	397,5	352,6	174,2
Cr (к)	0	0	23,6
Cr ²⁺ (р)	-139	-183,4	41,9
Cr(CO) ₆ (г)	-1005,8	-950,6	487,6
Cr(CO) ₆ (к)	-1077,4	-970,4	314
Cr ³⁺ (р)	-236,1	-223,2	-215,6
CrCl ₂ (к)	-395,7	-356,6	115,7

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
CrCl ₃ (к)	-570,3	-501,0	124,8
CrF ₆ (к)	-1159,7	-1090,1	94,2
CrN (к)	-123,4	-103,5	52,7
CrO ₃ (к)	-590,8	-513,8	72,3
CrO ₄ ²⁻ (р)	-882,2	-729,9	54
CrO ₂ Cl ₂ (ж)	-598,7	-524,7	209,2
Cr(OH) ₂ (к)	-669	-576,1	81,2
Cr(OH) ₃ (к)	-995	-846,8	95,4
Cr ₂ O ₃ (к)	-1141,3	-1059,7	81,2
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (р)	-1491,9	-1305,4	270,5
Cr ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3308	-2986	287,9
Cr ₃ C ₂ (к)	-79,5	-81,2	85,4
Cs (г)	78,1	50,9	175,5
Cs (к)	0	0	84,35
Cs ⁺ (р)	-247,7	-282,04	133,1
CsBr (к)	-394,6	-383,3	121
CsCl (к)	-433,0	-404,2	90,0
CsF (к)	-530,9	-505,4	79
CsH (к)	-49,9	-29,3	79
CsI (к)	-253,1	-333,5	130
CsNO ₃ (к)	-494,2	-395,0	149,0
CsOH (к)	-406,7	-362,3	93,3
Cs ₂ CO ₃ (к)	-	-1039	188,7
Cs ₂ O (к)	-317,6	-274,5	123,8
Cs ₂ O ₂ (к)	-402,5	-327,2	118,0
CsO ₂ (к)	-289,5	-211,3	-
Cs ₂ S (к)	-364	-326	146
Cs ₂ SO ₄ (к)	-1642,6	-1300,0	205,9
Cu (к)	0	0	33,2
Cu ⁺ (р)	71,5	50,0	39,3
Cu ²⁺ (р)	66,0	65	-92,8
CuBr (к)	-103,5	-99,58	96,11
CuBr ₂ (к)	-143	-131,1	146
CuCO ₃ (к)	-595,4	-518,3	88
CuCl (к)	-137,3	-120,1	87,0
CuCl ₂ (к)	-215,7	-171,5	108,2
CuCl ₂ ⁻ (р)	-277,6	-244,6	210
CuCl ₂ ·2H ₂ O (к)	-818,6	-660,1	190,6
CuF (к)	-537,6	-487,8	68,8

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
CuI (к)	-68,0	-69,7	96,7
CuI ₂ (к)	–	-12,6	163,2
Cu(NH ₃) ₂ ⁺ (р)	–	-30,5	117,7
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ (р)	–	-111,5	280,5
Cu(NO ₃) ₂ (к)	-305,3	-117	192
CuO (к)	-162,1	-129,5	42,73
Cu(OH) ₂ (к)	-444,6	-359,6	84
Cu(OH) ₄ ²⁻ (р)	-894,3	-658,2	43
(CuOH) ₂ CO ₃ (к)	-1051	-900,9	211,6
CuS (к)	-53,2	-53,6	66,5
Cu ₂ S (к)	-79,5	-86,3	121
CuSO ₄ (к)	-771,4	-662,2	109,3
CuSO ₄ ·5H ₂ O (к)	-2280,8	-1881	200,6
Cu ₂ O (к)	-173,3	-150,6	92,99
Cu ₂ S (к)	-79	-86,3	121
F (г)	79,5	62,4	158,7
F ⁻ (г)	-259,7	-266,6	145,5
F ⁻ (р)	-331,7	-277,9	-13,8
F ₂ (г)	0	0	202,9
HF (г)	-270,9	-272,99	173,8
HF ₂ ⁻ (р)	-642,3	-576,7	113,6
Fe (г)	416,5	371,3	180,4
Fe (к)	0	0	27,2
Fe ²⁺ (р)	-87,2	-78,96	-110,9
Fe ³⁺ (р)	-46,4	-4,5	-309,2
FeBr ₂ (к)	-270,9	-272,99	173,8
FeBr ₃ (к)	-251,6	-239,8	139,9
Fe(CN) ₆ ³⁻ (р)	630,1	748,4	269,4
Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (р)	544,8	696,0	97,9
FeCO ₃ (к)	-738,6	-665,5	95,3
Fe(CO) ₅ (г)	-764,0	-695,2	338
FeCl ₂ (к)	-341,98	-302,6	118,1
FeCl ₃ (к)	-399,7	-334,2	142,4
FeO (к)	-265,0	-244,5	60,8
Fe(OH) ₂ (к)	-562,1	-480,1	88
Fe(OH) ₃ (к)	-827,2	-700,1	105
FeS (к)	-100,5	-100,8	60,3
FeS ₂ (пирит, к)	-163,3	-151,9	52,96
FeSO ₄ (к)	-929,5	-825,5	121,0
FeSO ₄ ·7H ₂ O (к)	-3017,8	-2513,3	409,5
FeSiO ₃ (к)	-1195,8	-1118,3	93,99

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
FeTiO ₃ (ильменит, к)	-1235,5	-1159,2	105,9
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,7	-740,8	87,5
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-2582,0	-2254,6	283,0
Fe ₃ C (к)	25	18,8	108
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,9	-1014,8	146,3
Ga (г)	271,7	233,2	–
Ga (к)	0	0	41,1
Ga ³⁺ (р)	-215,8	-161,78	-327,6
GaCl ₃ (к)	-524,7	-492,8	133,4
GaF ₃ (к)	–	-941,4	83,7
Ga(OH) ₃ (к)	-1014,6	-831,78	84,9
Ga(OH) ₆ ³⁻ (р)	–	-1431,0	–
GaP (к)	-121,7	–	–
GaSb (к)	-41,5	-38,2	80,8
Ga ₂ O ₃ (к)	-1089	-998,2	–
Ga ₂ S ₃ (к)	-569	–	–
Ge (г)	376,5	335,8	167,7
Ge (к)	0	0	31,1
GeCl ₄ (г)	-504,6	-466,0	347,7
GeCl ₄ (ж)	-569	-497	251,0
GeF ₄ (г)	-1190	-1150	303
GeH ₄ (г)	90,8	113,2	217,1
GeO (к)	-255	-226,8	50,2
GeO ₂ (к, л)	-554,7	-500,8	55,27
GeS (к, л)	-70,09	-70,97	65,98
GeS ₂ (к)	-38,38	-39,9	78,28
GeSe (к)	-82,4	-84,0	79,0
Ge ₂ H ₆	159,4	–	–
H (г)	217,98	203,3	114,6
H ⁺ (г)	1536,2	1516,99	108,8
H ⁺ (р)	0	0	0
H ₂ (г)	0	0	130,7
He (г)	0	0	126,04
Hf (г)	702,9	660,8	186,6
Hf (к)	0	0	43,55
HfC (к)	0	0	40,1
HfCl ₄ (к)	-980	-901	191
HfF ₄ (к)	-1930	-1830	113
Hf(OH) ₄ (к)	–	-1361,8	–
HfO ₂ (к)	-1117,5	-1061,1	59,33

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
Hg (г)	61,5	31,9	174,9
Hg (ж)	0	0	75,90
Hg ²⁺ (р)	174,01	164,8	-22,6
Hg ₂ ²⁺ (р)	168,2	154,2	74,1
HgBr ₂ (к)	-169,9	-155,5	179,8
HgCO ₃ (к)	-552,5	-468,1	-184,1
HgCl ₂ (к)	-228,2	-180,9	140,02
HgI ₂ (к)	-105,4	-103,1	184,05
HgO (к)	-90,9	-58,6	70,29
HgS (к)	-59,0	-56,9	105,4
HgSO ₄ (к)	-707,9	-589,0	136,4
Hg ₂ Br ₂ (к)	-207,1	-181,3	217,7
Hg ₂ Cl ₂ (к)	-265,1	-210,8	192,8
Hg ₂ O (к)	-	-63,3	130,6
Hg ₂ SO ₄ (к)	-744,7	-627,5	200,7
Hg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O (к)	-	-563,6	-
I (г)	106,3	69,5	178,8
I ⁻ (г)	-195	-221,8	167,4
I ⁻ (р)	-55,9	-51,7	109,4
I ₂ (г)	62,3	19,2	260,6
I ₂ (к)	0	0	116,5
ICl (г)	-17,41	-5,81	247,4
ICl ₃ (к)	-88,3	-22,1	167,2
IF (г)	-125	-127,1	235,9
IF ₅ (г)	-834,3	-763,9	328,9
IO ₃ ⁻ (р)	-230,1	-135,6	115,9
HI (г)	26,57	1,78	206,48
HI (р)	-55,2	-51,5	111,3
H ₃ IO ₆ (к)	-761,5	-	-
In (г)	-	203,5	173,7
In (к)	0	0	57,82
In ³⁺ (р)	-182,4	-98,4	-253,7
InAs (к)	-25,9	-24,2	41,0
InCl (к)	-186,2	-164,0	95,0
InCl ₃ (к)	-537,2	-460	138
In(OH) ₃ (к)	-760,0	-761,6	106,7
InP (к)	88,7	-	31,1
InSb (к)	-15,35	-14,1	88,3
In ₂ O ₃ (к)	-925,9	-831,9	107,9
In ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-2725,5	-2385,7	302,1
Ir (г)	630,0	622,4	193,5

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
Ir (к)	0	0	35,48
IrCl ₃ (к)	-242,7	-198,7	155,4
IrO ₂ (к)	-243	-188,4	59
IrF ₆ (г)	-544,7	-458,7	357,7
K (г)	89,16	60,67	160,23
K (к)	0	0	71,45
K ⁺ (р)	-251,2	-282,3	102,5
KAg(CN) ₂ (к)	–	35,9	142,2
KAlH ₄ (к)	-166,5	-99,5	128,8
KBF ₄ (к)	-1881,5	-1778,2	50,2
KBH ₄ (к)	-948,8	-159,4	106,2
K ₂ B ₄ O ₇ (к)	-3334,2	-2998,8	187,4
KBr (к)	-392,5	-378,8	95,85
KbrO ₃ (к)	-332,2	-243,5	149,2
KCN (к)	-112,5	-103,9	137,03
K ₂ CO ₃ (к)	-1146,1	-1059,8	156,32
KCl (к)	-439,5	-408,0	82,56
KClO ₃ (к)	-391,2	-289,9	142,97
KClO ₄ (к)	-430	-300,4	151,0
KF (к)	-567,4	-537,7	66,60
KH (к)	-63,4	-34,0	50,2
KHCO ₃ (к)	-959,3	-860,6	128,7
KHF ₂ (к)	-928,45	-860,45	104,6
KI (к)	-327,6	-324,1	110,79
KIO ₃ (к)	-508,4	-425,5	151,46
KIO ₄ (к)	-464,9	-391,2	157,7
KMnO ₄ (к)	-813,4	-713,8	171,71
KNO ₂ (к)	-370,3	-218,6	117
KNO ₃ (к)	-493,2	-393,1	132,93
KN ₃ (к)	1,38	77,0	86,0
KOH (к)	-425,8	-380,2	79,32
KOH (р)	-477,3	-440,5	91,6
KO ₂ (к)	-280	-209	46,9
KReO ₄ (к)	-1100,3	-995,7	167,7
K ₂ CrO ₄ (к)	-1382,8	-1286,0	193,3
K ₂ Cr ₂ O ₇ (к)	-2033,0	-1866	291,2
K ₂ O (к)	-363,2	-323,1	94,1
K ₂ O ₂ (к)	-495,8	-429,8	113,0
K ₂ O ₄ (к)	–	-416,7	93,7
K ₂ [PtCl ₆] (к)	–	-1037,2	329,6
K ₂ S (к)	-428,4	-404,2	111,3

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
K ₂ SO ₃ ·2H ₂ O (к)	-1116,7	-1025	156,5
K ₂ SO ₄ (к)	-1433,7	-1316,4	175,7
K ₄ Fe(CN) ₆ (к)	-1423,8	-1097,5	598
K ₃ Fe(CN) ₆ (к)	-173,2	-51,9	420,1
Kr (г)	0	0	164
La (г)	416,3	362,4	183,1
La (к)	0	0	57,3
LaCl ₃ (к)	-1070,7	-1028,8	144,3
La ₂ O ₃ (к)	-1793,1	-1705,8	128,4
La ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3932	-3598,2	-
Li (г)	160,5	127,4	139,6
Li (к)	0	0	28,6
LiAlH ₄ (к)	-102,4	-48,7	88,4
LiBr (к)	-350	-338,9	66,9
LiCl (к)	-408,3	-384,0	59,3
LiF (к)	-612,1	-584,1	35,9
LiH (к)	-90,7	-68,5	20,0
LiI (к)	-271,1	-266,9	75,7
Li(OH) (к)	-487,2	-442,2	42,8
Li(OH) (п)	-508,7	-	-
Li ₂ CO ₃ (к)	-1215,6	-1132,4	90,4
LiNO ₃ (к)	-482,3	-389,5	105
Li ₂ O (к)	-595,8	-562,1	37,87
Li ₂ SO ₄ (к)	-1434,4	-1324,7	113
Mg (г)	-	111,9	148,5
Mg (к)	0	0	32,7
Mg ²⁺ (п)	-467	-455,1	138
MgBr ₂ (к)	-517,6	-	-
MgBr ₂ ·6H ₂ O (к)	-2407	-2054	397
MgCO ₃ (к)	-1113	-1029,3	65,7
MgCl ₂ (к)	-641,1	-591,6	89,8
MgF ₂ (к)	-1113	-1071	57,2
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (к)	-2612,3	-2072,4	453,1
MgO (к)	-601,8	-569,6	26,9
Mg(OH) ₂ (к)	-924,7	-833,7	63,14
MgSO ₄ (к)	-1301,4	-1158,7	91,6
MgSO ₄ ·7H ₂ O (к)	-3384	-2868	-
Mn (г)	280	241,0	173,6
Mn (к)	0	0	32,0
MnCO ₃ (к)	-881,7	-811,4	109,5
MnCl ₂ (к)	-481,2	-440,4	118,2

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
MnCl ₂ ·4H ₂ O (к)	-1687	-1426	316,5
MnO (к)	-385,1	-363,3	61,5
MnO ₂ (к)	-521,5	-466,7	53,1
Mn(OH) ₂ (к)	-700	-618,7	94,9
MnSO ₄ (к)	-1066,7	-959,0	112,5
MnO ₄ ⁻ (р)	-520,07	-449,3	190,2
Mn ₂ O ₇ (к)	-726,3	-543,9	–
Mo (г)	661,1	612,5	181,8
Mo (к)	0	0	28,6
MoCl ₂ (к)	-287	-145,8	119
MoCl ₃ (к)	-393	-204	138
MoCl ₄ (к)	-479,5	-396,6	180
MoCl ₅ (к)	-526,8	-420,6	230
MoF ₆ (к)	-1585,4	-1473,0	259,7
MoO ₂ (к)	-586,1	-533,2	46,28
MoO ₃ (к)	-745,2	-668,1	77,74
H ₂ MoO ₄	-1046	-950	159
N (г)	–	155,6	153,2
N ₂ (г)	0	0	199,9
NF ₃ (г)	-124,3	-127,2	260,1
NH ₂ OH (к)	-114,2	–	–
NH ₂ OH (р)	-98,3	-23,4	167,4
NH ₃ (г)	-46,19	-16,7	192,6
NH ₄ ⁺ (р)	-132,4	-79,5	114,4
(NH ₄) ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ (к)	-5946,9	-4938,5	686,2
NH ₄ Br (к)	-270	-174,8	112,9
NH ₄ CNS (к)	-58,11	10,5	261,12
NH ₄ Cl (к)	-314,4	-204,3	95,9
NH ₄ ClO ₄ (к)	-295,0	-88,8	184,3
NH ₄ NO ₂ (р)	-237,4	-116,8	253,7
NH ₄ NO ₃ (к)	-365,4	-183,9	151,1
(NH ₄) ₂ SO ₄ (к)	-1181,1	-901,9	220
(NH ₄) ₂ CrO ₄ (к)	-1183,19	-995,8	172,7
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (к)	-1799,12	–	–
NO (г)	90,31	80,6	210,7
NOBr (г)	82,2	82,4	273,5
NOCl (г)	52,5	66,9	261,5
NOF (г)	-66,5	-51,0	247,9
NOI (г)	100	92,4	282,8
NO ₂ (г)	33	51,5	240,2

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
NO ₂ Cl (г)	12,55	54,39	272,04
NO ₂ F (г)	-108,78	-66,45	260,13
NO ₃ ⁻ (р)	-207,5	-111,7	147,3
NO ₃ F(г)	10,46	73,61	292,83
N ₂ H ₄ (г)	95,40	159,28	238,36
N ₂ H ₄ (ж)	50,53	149,3	121,4
N ₂ O (г)	82,1	104,2	220,0
N ₂ O ₃ (г)	83,3	140,6	307,3
N ₂ O ₄ (ж)	19,05	98,0	209,3
N ₂ O ₅ (к)	42,7	114,2	178,4
HN ₃ (г)	294,14	328,08	238,86
HN ₃ (ж)	-	327,2	140,6
HNO ₂ (р)	-119,2	-55,6	152,7
HNO ₃ (г)	-135,1	-74,8	266,9
HNO ₃ (ж)	-174,3	-80,9	155,7
Na (г)	108,3	77,3	153,6
Na (к)	0	0	51,45
Na (ж)	2,48	10,5	57,9
Na ⁺ (г)	606,1	575,6	147,9
Na ⁺ (р)	-239,9	-262,13	58,91
NaAlCl ₄ (к)	-1142,8	-1041,8	123,85
NaAlH ₄ (к)	-114,5	-48,53	123,85
NaAlO ₂ (к)	-1132,2	-1066,27	70,4
NaAlSiO ₄ (нефелин, к)	-4051,5	-1960,7	124,26
NaBH ₄ (к)	-183,3	-119,5	101,3
NaBO ₂ (к)	-1059	-922,8	73,49
NaBr (к)	-361,4	-349,3	86,42
NaBrO ₃ (к)	-342,8	-252,6	130,5
NaCN (к)	-89,8	-80,4	118,5
NaCNO (к)	-93,6	-81,4	124,85
NaCNS (к)	-410,0	-155	113
NaCl (г)	-	201,3	229,7
NaCl (к)	-411,1	-384,0	72,12
NaClO ₃ (к)	-365,4	-275	129,7
NaClO ₄ (к)	-382,8	-282	109
NaF (к)	-573,6	-543,3	51,3
NaF·HF (к)	-902,8	-806,74	90,7
NaN (к)	-56,4	-38	188
NaHCO ₃ (к)	-947,7	-851,9	102
NaI (к)	-287,9	-284,6	98,5

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
NaNO ₂ (к)	-359	-295	106
NaNO ₃ (к)	-466,7	-365,9	116
NaN ₃ (к)	21,3	99,9	70,5
NaOH (к)	-425,6	-380,7	64,4
NaOH (р)	-470	-419,2	48,1
NaO ₂ (к)	–	-217,6	115,9
Na ₂ B ₄ O ₇ (к)	-3276,6	-3081,6	189,5
Na ₂ CO ₃ (к)	-1137,5	-1047,5	136,4
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O (к)	-4083,5	-3424,3	564,7
Na ₂ CrO ₄ (к)	-1333	-1232	174,5
Na ₂ O (к)	-510,8	-376,1	72,4
Na ₂ S (к)	-370,3	-354,8	77,4
Na ₂ SO ₃ (к)	-1090	-1002	146,0
Na ₂ SO ₄ (к)	-1384,6	-1266,8	149,5
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (к)	-4324,6	-3640	585,7
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O (к)	-2602,4	-1043	–
Na ₂ SiO ₃ (к)	-1525,4	-1427,7	113,8
Na ₃ AlF ₆ (к)	–	-3140,7	238,5
Na ₃ PO ₄ (к)	-1935,5	-1819	224,7
Nb (г)	742,1	676,6	186,1
Nb (к)	0	0	36,4
NbCl ₅ (к)	-797,5	-687,7	226
NbF ₅ (к)	-1813,4	-1698,7	157
Nb ₂ O ₅ (к)	-1898	-1764	137,2
Ne (г)	0	0	146,2
Ni (г)	423,0	379,2	182,1
Ni (к)	0	0	29,9
Ni ²⁺ (р)	–	-45,6	-126,0
NiBr ₂ (к)	-214	-205	129,7
NiCl ₂ (к)	-304,2	-258,0	98,07
NiCl ₂ ·4H ₂ O (к)	–	-1246,8	–
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ (р)	–	-246,9	347,9
Ni(OH) ₃ (к)	-670,7	-540,3	96
NiO (к)	-239,7	-211,6	37,9
Ni(OH) ₂ (к)	-543,5	-458,4	79,9
NiS (к)	-79	-76,9	52,97
Na ₂ CrO ₄ (к)	-1333	-1232	174,5
Na ₂ O (к)	-510,8	-376,1	72,4
Na ₂ S (к)	-370,3	-354,8	77,4
Na ₂ SO ₃ (к)	-1090	-1002	146,0

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
Na ₂ SO ₄ (к)	-1384,6	-1266,8	149,5
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (к)	-4324,6	-3640	585,7
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O (к)	-2602,4	-1043	–
Na ₂ SiO ₃ (к)	-1525,4	-1427,7	113,8
Na ₃ AlF ₆ (к)	–	-3140,7	238,5
Na ₃ PO ₄ (к)	-1935,5	-1819	224,7
Nb (г)	742,1	676,6	186,1
Nb (к)	0	0	36,4
NbCl ₅ (к)	-797,5	-687,7	226
NbF ₅ (к)	-1813,4	-1698,7	157
Nb ₂ O ₅ (к)	-1898	-1764	137,2
Ne (г)	0	0	146,2
Ni (г)	423,0	379,2	182,1
Ni (к)	0	0	29,9
Ni ²⁺ (р)	–	-45,6	-126,0
NiBr ₂ (к)	-214	-205	129,7
NiCl ₂ (к)	-304,2	-258,0	98,07
NiCl ₂ ·4H ₂ O (к)	–	-1246,8	–
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ (р)	–	-246,9	347,9
Ni(OH) ₃ (к)	-670,7	-540,3	96
NiO (к)	-239,7	-211,6	37,9
Ni(OH) ₂ (к)	-543,5	-458,4	79,9
NiS (к)	-79	-76,9	52,97
NiSO ₄ (к)	-873,5	-763,8	103,9
NiSO ₄ ·7H ₂ O (к)	-2974,4	-2463,3	378,9
O (г)	246,8	231,8	160,9
O ₂ (г)	0	0	205,0
O ₃ (г)	-142,3	-162,7	238,8
OH ⁻ (р)	-230,2	-157,4	-10,8
H ₂ O (г)	-241,98	-228,8	188,9
H ₂ O (ж)	-286,0	-237,4	70,0
H ₂ O ₂ (ж)	-187,9	-120,5	109,6
H ₂ O ₂ (р)	-191,4	-133,8	142,4
Os (г)	–	742,6	192,5
Os (к)	0	0	32,6
OsO ₄ (к)	-394	-302,5	136,8
P (г)	314,64	278,28	163,1
P (к, бел.)	0	0	41,1
P (к, черн.)	-38,9	-33,47	22,7
P (к, красн.)	-17,6	-12,13	22,8

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
P ₄ (г)	58,9	24,5	279,9
PBr ₃ (г)	-138,0	-162,7	347,9
PBr ₄ (ж)	-184	-175,7	240,2
PCl ₃ (г)	-287,02	-260,5	311,7
PCl ₅ (г)	-374,89	-305,4	364,5
PF ₃ (г)	-918,81	-897,5	273,1
PF ₅ (г)	-1595,8	-1520,6	296
PH ₃ (г)	5,44	13,39	210,1
POCl ₃ (ж)	-597,1	-520,9	222,5
POF ₃ (ж)	-1197,3	-1148,95	285,4
P ₄ O ₆ (к)	-1569	-	-
P ₄ O ₁₀ (к)	-2984,0	-2697,8	228,8
HPO ₃ (к)	-976,9	-	-
HPO ₄ ²⁻ (р)	-1298,7	-1094,1	-36,8
H ₂ PO ₄ ⁻ (р)	-1302,5	-1135,1	90,37
H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ (р)	-2278,6	-2015,0	175,7
H ₃ PO ₃ (р)	-964,8	-856,8	167,3
H ₃ PO ₄ (р)	-1288,3	-1142,6	-158,1
H ₃ PO ₄ (к)	-1288,3	-1142,6	158,1
Pb (г)	195,6	162,2	175,3
Pb (к)	0	0	64,8
PbCO ₃ (к)	-700,0	-626,29	131,0
PbCl ₂ (к)	-360,9	-315,62	136,0
PbCrO ₄ (к)	-925,286	826,5	167
PbI ₂ (к)	-175,2	-173,6	175,4
Pb(NO ₃) ₂ (к)	-451,7	-258,9	217,9
PbO (к)	-219,4	-186,2	66,2
PbO ₂ (к)	-276,75	-218,45	71,97
Pb(OH) ₂ (к)	-512,9	-451,55	-
PbS (к)	-100,4	-98,8	91,2
PbSO ₄ (к)	-912	-814,3	148,67
Pb ₃ O ₄ (к)	-723,9	606,58	211,4
Pd (г)	380,3	333,7	163,2
Pd (к)	0	0	37,7
PdCl ₆ ²⁻ (р)	-	-440,6	230,9
Pt (г)	563	520,8	192,3
Pt (к)	0	0	41,5
PtBr ₄ (к)	-159	-105	163,5
PtCl ₄ (к)	-229,3	-163,8	267,9
PtCl ₄ ²⁻ (р)	-512,12	-362,8	154,9
PtCl ₆ ²⁻ (р)	-	-485,3	223,4

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
PtO ₂ (к)	-59,4	-97,9	281
Rb (г)	81,9	54,0	169,9
Rb (к)	0	0	76,2
RbBr (к)	-389,2	-378,1	112,3
RbCl (к)	-430,6	-405,8	91,6
RbH (к)	-54,31	-33,9	-
Rb ₂ CO ₃ (к)	-1128,0	-1046,0	171,5
RbF (к)	-549,3	-523,4	75,3
RbI (к)	-328,4	-325,5	118
RbNO ₃ (к)	-489,7	-390,4	140,0
RbOH (к)	-413,8	-364,0	79,5
Rb ₂ O (к)	-330	-292,9	108,8
Re (г)	776,76	733,31	187,82
Re (к)	0	0	37,19
ReBr ₃ (к)	-164,43	-140,6	184
ReCl ₃ (к)	-263,6	-189,95	123,9
ReO ₂ (к)	-423,8	-346,7	65,27
ReO ₃ (к)	-610,86	-532,2	80,75
ReO ₄ ⁻ (р)	-791,6	-699,1	202,1
ReS ₂ (к)	-138,9	-173,6	96,23
Re ₂ S ₇ (к)	-451,4	-422,6	-
Re ₂ O ₇ (к)	-1238	-1066,9	207,3
HReO ₄ (к)	-761,5	-656,9	152,3
Rh (г)	473,2	510,5	185,7
Rh (к)	0	0	31,5
RhCl ₃ (к)	-280	-176	159
RhCl ₆ ³⁻ (р)	-	-661,1	209,2
Ru (к)	0	0	28,5
RuO ₂ (к)	-	-252,8	58,6
RuO ₄ (к)	-	-150,6	141,0
S (г)	-273,0	232,4	167,7
S (к, монокл.)	0,38	0,188	32,6
S (к, ромб)	0	0	31,9
S ²⁻ (р)	-	92,5	-14,5
S ₂ (г)	-127,6	-78,6	228,18
S ₈ (г)	-101,95	-45,6	444,2
SO ₂ (г)	-297,2	-300,41	248,2
SO ₂ (к)	-331,1	-	-
SO ₂ Cl ₂ (ж)	-394,0	-	-
SO ₃ (г)	-376,2	-370	256,4
SO ₃ (ж)	-439,2	-362	95,5

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
SO ₃ (к)	-454,5	-368,6	52,3
S ₂ Cl ₂ (ж)	-58,2	-	-
H ₂ S (г)	-20,9	33	193,2
H ₂ S (р)	-	-27,9	108,8
H ₂ SO ₄ (ж)	-814	-690,7	157,0
Sb (г)	-268,57	228,46	180
Sb (к)	0	0	45,7
SbCl ₃ (к)	-381,4	-322,67	183,4
Sb ₂ O ₅ (к)	-1008,2	-865,3	125,2
Se (к)	0	0	42,2
Se (ст)	5,4	2,65	51,5
SeF ₆ (г)	-	-928,9	313,8
SeO ₂ (к)	-225,7	-171,6	66,7
H ₂ Se (г)	-126,9	-132,13	265,0
Si (г)	-	407,6	167,9
Si (к)	0	0	18,8
SiC (к)	-73,3	-70,9	16,67
SiCl ₄ (ж)	-664,8	-598,3	252,6
SiF ₄ (г)	-1616,0	-1573,6	282,2
SiF ₆ ²⁻ (р)	-2399	-2210,9	126,9
SiH ₄ (г)	30,6	53,2	204,7
SiO ₂ (кварц, к)	-911,6	-857,2	41,9
SiS ₂ (ж)	-156,1	-158,6	90,5
Si ₂ H ₆ (г)	71,5	126,0	274,5
H ₂ SiO ₃ (к)	-1189,1	-1019,1	-
H ₄ SiO ₄	-1480	-	-
Sn (г)	302,1	267,3	168,4
Sn (к, белое)	0	0	51,6
Sn (к, серое)	-2,1	-0,13	44,2
Sn ²⁺ (р)	-10,5	-27,3	-22,7
Sn ⁴⁺ (р)	-2,43	-2,4	-226,1
SnCl ₄ (ж)	-529,2	-458,1	259
SnH ₄ (г)	16,3	187,8	228,7
SnO (к)	-286,2	-258,1	56
Sn(OH) ₂ (к)	-506,3	-491,6	87,7
Sn(OH) ₄ (к)	-	-946	155
SnO ₂ (к)	-581,2	-520,2	52
SnS (к)	-110,2	-108,3	77,0
Sn(SO ₄) ₂ (к)	-1650	-1451,0	155,2
SnS ₂ (к)	-82,5	-74,1	87,5

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
Ti (г)	471,1	426,5	180,2
Ti (к, α)	0	0	30,6
TiBr ₄ (к)	-617,6	-590,3	243,6
TiC (к)	-186,2	-182,6	24,3
TiCl ₂ (к)	-516,7	-472,7	105,9
TiCl ₃ (к)	-721,0	-654,1	139,7
TiCl ₄ (г)	-763,2	-726,1	352,2
TiCl ₄ (ж)	-804,6	-737,7	252,3
TiF ₄ (к)	-1649,3	-1559,2	133,9
TiH ₂ (к)	-144,3	-105,1	29,7
TiI ₄ (г)	-284,5	-381,9	433
TiN (к)	-336,8	-308,1	30,1
TiO (к)	-518,4	-489,1	34,9
TiO ₂ (к, рутил)	-943,5	-888,2	50,2
Ti ₂ O ₃ (к)	-1520,5	-1434,1	78,8
TiO(OH) ₂ (к)	-	-1058,6	-
Ti(OH) ₃ (к)	-334	-	-
CaTiO ₃ (перовскит)	-1654,8	-1568,4	-
V (г)	515	468,6	182,2
V (к)	0	0	28,9
VCl ₂ (к)	-460,24	-	-
VCl ₃ (к)	-582,4	516,5	131
VCl ₄ (ж)	-695	-503,8	235,1
VF ₄ (к)	-	-1328,4	122,6
VF ₅ (г)	-1472,8	-	-
VN (к)	-217,1	-191,2	37,3
VO (к)	-418	-404,4	38,9
VO ²⁺ (р)	-	-456	109
V ₂ O ₃ (к)	-1238	-1159	98,3
V ₂ O ₅ (к)	-1573	-1428	130,96
W (г)	844	808	173,8
W (к)	0	0	32,6
WC (к)	-35,1	-40,2	35,6
W(CO) ₆ (г)	-877	-825,9	-
WO ₂ (к)	-	-533,9	-
WO ₂ Cl ₂ (к)	-836	-754	186,6
WO ₃ (к)	-843	-764,1	75,9
WO ₄ ²⁻ (р)	-1115,5	-920	63
H ₂ WO ₄ (к)	-1172,4	-1036,4,	117,2
Sr (г)	164,4	130,9	135,1
Sr ²⁺ (р)	-	-	-26,3

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
SrCO ₃ (к)	–	–1151,2	98,3
SrCl ₂ (к)	–878,5	–	112,9
SrF ₂ (к)	–1209,1	–1158,9	70,7
SrI ₂ (к)	–556,5	–564,8	164,0
Sr(NO ₃) ₂ (к)	–	–606,6	175,7
SrO (к)	–590,3	–573,5	55,6
Sr(OH) ₂ (к)	–	–866,5	86,6
SrS (к)	–473,2	–407,5	71,1
SrSO ₄ (к)	–1451,0	–1336,7	117,9
Tl (к)	0	0	64,18
TlBr (к)	–172,7	–167,4	122,6
TlOH (к)	–233,5	–190,6	255,2
Tl(OH) ₃	–516,6	–	102,1
Tl ₂ O (к)	–167,4	–153,1	161,1
Tl ₂ O ₃ (к)	–390,4	–321,4	148,1
TlF (к)	–327	–306,2	95,19
TlCl (к)	–204,1	–185,0	111,5
TlCl ₃ (к)	–311,3	–290,8	–
Ta (г)	774,98	731,72	–
Ta (к)	0	0	–
Ta ₂ O ₅ (к)	–2045,1	–1907,9	–
Tc (г)	190,7	152,4	183,1
Tc (к)	0	0	49,5
TcO ₄ [–] (р)	–723,8	–630,2	313,8
Tc ₂ O ₇ (к)	–1113,3	–937,6	184,8
HTcO ₄ (к)	–690,5	–593,0	139,8
Te (г)	191,7	152,0	182,4
Te (к)	0	0	49,56
TeF ₆ (к)	–1323,0	–1226,4	337,26
TcO ₂ (к)	–322,6	–270,2	798
Zn (г)	129,74	951,86	60,87
Zn (к)	0	0	41,66
Zn ²⁺ (р)	–153,74	–147,26	–110,67
ZnBr ₂ (к)	–329,9	–312,65	136,1
ZnCO ₃ (к)	–818,59	–737,3	82,5
ZnCl ₂ (к)	–415,33	–369,6	111,54
ZnF ₂ (к)	–764,9	–714	73,73
ZnI ₂ (к)	–	–	161,08
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ (р)	–676,97	–536,4	–
Zn(NO ₃) ₂ (к)	–484,04	–	–
Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O (к)	–111,05	–795,9	258,2

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·град)
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-2308,35	-1776	462,6
ZnO (κ)	-350,8	-320,88	43,67
Zn ²⁺ (p)	-153,7	-147,3	-110,7
Zn(OH) ₂ (κ, ромб)	–	-554,79	76,15
Zn(OH) ₄ ²⁻ (p)	–	-905,4	–
ZnS (сфалерит, κ)	-205,6	-200,85	57,78
ZnSO ₄ ·6H ₂ O (κ)	-2780,8	-2325,5	363,8
Zr (r)	609,68	565,97	181,2
Zr (κ)	0	0	38,9
ZrC (κ)	-196,6	-193,2	33,3
ZrCl ₄ (κ)	-981,9	-888,6	173,0
ZrO ₂ (κ)	-1100,6	-1042,8	50,4
Zr(OH) ₄ (κ)	–	-1548,0	129,7
ZrSiO ₄ (κ)	–	–	84,5

Таблица 5

**Стандартные окислительно-восстановительные
потенциалы металлов**

Полуреакция	φ° , В	Полуреакция	φ° , В
Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3,045	Tl ⁺ + e ⁻ = Tl	-0,396
K ⁺ + e ⁻ = K	-2,95	In ³⁺ + 3e ⁻ = In	-0,330
Rb ⁺ + e ⁻ = Rb	-2,925	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
Cs ⁺ + e ⁻ = Cs	-2,923	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	-2,905	Mo ³⁺ + 2e ⁻ = Mo	-0,200
Sr ²⁺ + 2e ⁻ = Sr	-2,888	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136
Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,866	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2,714	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0,037
La ³⁺ + 3e ⁻ = La	-2,522	Sn ⁴⁺ + 4e ⁻ = Sn	-0,010
Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363	2H ⁺ + e ⁻ = H ₂	0,000
Sc ³⁺ + 3e ⁻ = Sc	-2,077	Ge ²⁺ + 2e ⁻ = Ge	0,000
Be ²⁺ + 2e ⁻ = Be	-1,847	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	0,215
Hf ⁴⁺ + 4e ⁻ = Hf	-1,700	Re ³⁺ + 3e ⁻ = Re	0,300
Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,662	Co ³⁺ + 3e ⁻ = Co	0,330
Ti ²⁺ + 2e ⁻ = Ti	-1,630	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	0,337
Zr ⁴⁺ + 4e ⁻ = Zr	-1,539	Ru ²⁺ + 2e ⁻ = Ru	0,450
Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,179	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	0,521
V ²⁺ + 2e ⁻ = V	-1,175	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	0,799
Nb ³⁺ + 3e ⁻ = Nb	-1,100	Pb ⁴⁺ + 4e ⁻ = Pb	0,840
Cr ²⁺ + 2e ⁻ = Cr	-0,913	Os ²⁺ + 2e ⁻ = Os	0,850
Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	0,850
Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	0,987
Ga ³⁺ + 3e ⁻ = Ga	-0,530	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	1,188
Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	1,498
Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403	Au ⁺ + e ⁻ = Au	1,692

Константы нестойкости комплексных ионов

Формула	$K_{\text{нест}}$	Формула	$K_{\text{нест}}$
$[\text{AgBr}_2]^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{CdCl}_6]^{4-}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
$[\text{AgBr}_3]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$[\text{AgBr}_4]^{3-}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$[\text{CdI}_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{AgCl}_3]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-19}$
$[\text{AgCl}_4]^{3-}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-64}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$	$8,3 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
$[\text{AgI}_3]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$1,1 \cdot 10^{-30}$
$[\text{AgI}_4]^{3-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Cr}(\text{SCN})_4]^-$	$7,95 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$2,24 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	$2,89 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1 \cdot 10^{-33}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$1,44 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{-29}$
$[\text{AlF}_4]^-$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-23}$	$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$	$1 \cdot 10^{-42}$	$[\text{CuI}_2]$	$1,75 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Au}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$9,12 \cdot 10^{-43}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{AuCl}_4]^-$	$5 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$
$[\text{AuBr}_2]^-$	$4 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[\text{BeF}_4]^{2-}$	$4,2 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$6,3 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Bi}(\text{OH})_4]^-$	$6,31 \cdot 10^{-36}$	$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
$[\text{BiI}_6]^{3-}$	$7,5 \cdot 10^{-20}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$8 \cdot 10^{-17}$
$[\text{BiCl}_6]^{3-}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{BiBr}_6]^{3-}$	$3,02 \cdot 10^{-10}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,41 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	$7,95 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Tl}(\text{CN})_4]^-$	$1 \cdot 10^{-35}$
$[\text{PbI}_4]^{2-}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{TlCl}_4]^-$	$1 \cdot 10^{-18}$	$[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$[\text{TlI}_4]^-$	$1,52 \cdot 10^{-32}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

Таблица 7

Относительная электроотрицательность элементов

Пе-ри-од	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII
I	H 2,16							He
II	Li 1,00	Be 1,51	B 2,07	C 2,57	N 3,16	O 3,60	F 4,20	Ne 0,0
III	Na 1,04	Mg 1,26	Al 1,50	Si 1,79	P 2,16	S 2,50	Cl 2,90	Ar 0,0
IV	K 0,93	Ca 1,07	Ga 1,87	Ge 2,07	As 2,25	Se 2,31	Br 2,82	Kr 0,0
V	Rb 0,91	Sr 1,02	In 1,54	Sn 1,87	Sb 1,87	Te 2,07	I 2,27	Xe 0,0
VI	Cs 0,88	Ba 1,00	Tl 1,47	Pb 1,60	Bi 1,72	Po 1,82	At 1,96	Rn 0,0
VII	Fr 0,8	Ra 0,96						

Таблица 8

Криоскопические и эбуллиоскопические константы растворителей

Растворитель	K_k	K_b	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$
Вода	1,86	0,516	0	100
Анилин	5,87	3,22	-5,96	184,4
Ацетон	2,4	1,48	-94,6	56,0
Бензол	5,1	2,57	5,4	80,2
Диэтиловый эфир	1,73	2,02	-116,3	35,6
Камфора	40,0	6,09	174	204
Нитробензол	6,90	5,27	5,7	210,9
Фенол	7,8	3,6	41	182,1
Хлороформ	4,9	3,88	-63,2	61,2
Четыреххлористый углерод	2,98	5,3	-23	76,7
Этиловый спирт	-	1,16	-114,15	78,39

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Общая химия. Теория и задачи / Н. В. Коровин, Н. В. Кулешов, О. Н. Гончарук, В. К. Камышова. – СПб. : Лань, 2014. – 491 с.
2. Гельфман, М. И. Химия / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – СПб. : Лань, 2008. – 472 с.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – СПб. : Лань, 2014. – 744 с.
4. Вольхин, В. В. Общая химия. Основной курс : учебное пособие для вузов в области техники и технологии / В. В. Вольхин. – СПб. : Лань, 2008. – 464 с.
5. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. А. И. Ермакова. – М. : Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
6. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учебное пособие для нехимических специальностей вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – М. : КноРус, 2014. – 240 с.

Дополнительная литература

1. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Я. А. Угай. – М. : Высшая школа, 2007. – 527 с.
2. Вольхин, В. В. Общая химия. Специальный курс : учебное пособие для вузов в области техники и технологии / В. В. Вольхин. – СПб. : Лань, 2008.
3. Вольхин, В. В. Общая химия. Избранные главы : учебное пособие для вузов в области техники и технологии / В. В. Вольхин. – СПб. : Лань, 2008. – 378 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб. : Специальная литература, 1999. – 232 с.
5. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети Интернет

1. Лань. Электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/>.
2. ЭБС «Консультант студента». Студенческая электронная библиотека. – URL: <https://www.studentlibrary.ru>.
3. Электронно-библиотечная система. – URL: <https://znanium.com/>.
4. Нэлбук. Электронная библиотека. – URL: <https://www.nelbook.ru>.
5. ChemSpider. Search and share chemistry. – URL: <https://www.chemspider.com/>.
6. PubChem. Explore Chemistry. – URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
7. Scopus Preview. – URL: <https://www.scopus.com>.

*Нина Александровна ЩЕГОЛИХИНА,
Людмила Владимировна МИНАЕВСКАЯ*

ОБЩАЯ ХИМИЯ

У ч е б н и к

Зав. редакцией
медицинской литературы *В. Л. Михалева*
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Корректор *М. А. Лауконен*
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 25.01.21.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 13,33. Тираж 30 экз.

Заказ № 095-21.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.