

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

**МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**(ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ПРИМЕРЫ, ЗАДАЧИ)
ДЛЯ ВЕЧЕРНЕГО ФАКУЛЬТЕТА**

Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений

Москва 2008

УДК 54(075)

ББК 24.1я7

О-28

Общая химия (основные понятия, примеры и задачи) для вечернего факультета: учебное пособие / Авторы: Т.В.Жукова, М.А. Глаголева, Н.В.Липанова, В.В.Сергиевский, И.В.Сорока, Н.Д. Хмелевская. М.: МИФИ, 2008. – 140с. + вклейка.

В пособии приведены формулировки понятий основных разделов курса "Общая химия", примеры решения типовых задач, варианты контрольных работ, а также вопросы для подготовки к экзамену. Структура пособия соответствует требованиям государственных образовательных стандартов и программе лекционного курса.

Цель пособия – оказание помощи студентам при изучении химии в рамках самостоятельной работы. Для облегчения усвоения дисциплины студентами каждый раздел содержит контрольные вопросы.

В приложении приведены некоторые справочные данные, используемые при решении задач.

Предназначено для студентов первого курса вечернего факультета.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент: доцент каф. №1 МИФИ О.Г. Скотникова

ISBN 978-5-7262-0888-6

© Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008

СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения, названия и единицы измерения величин	5
1. Строение атома	6
1.1. Квантовые числа	6
1.2. Принципы заполнения электронных орбиталей атомов	7
1.3. Электронные формулы химических элементов	9
Вопросы для самоконтроля	13
2. Химическая связь	13
2.1. Основные свойства атома. Электроотрицательность	14
2.2. Основные типы химической связи	16
2.3. Степень окисления. Структурные формулы	22
Вопросы для самоконтроля	26
3. Химические превращения	27
3.1. Законы стехиометрии	28
3.2. Окислительно-восстановительные реакции	31
3.3. Ионно-молекулярные уравнения реакций	35
Вопросы для самоконтроля	37
4. Химическая термодинамика	38
4.1. Основные понятия	38
4.2. Первый закон термодинамики	39
4.3. Термохимия	39
4.4. Термохимические расчеты	41
4.5. Второй закон термодинамики	43
4.6. Энтропия и третий закон термодинамики	44
Физический смысл энтропии	
4.7. Энергия Гиббса	45
4.8. Примеры расчета изменения энергии Гиббса в химических реакциях	48
Вопросы для самоконтроля	50
5. Химические кинетика и равновесие	51
5.1. Химическая кинетика	51
5.2. Химическое равновесие	54
5.3. Равновесие гидролиза солей	59

5.4.	Комплексные соединения	62
	Вопросы для самоконтроля	67
6.	Коллоидные системы	68
6.1.	Общие сведения	68
6.2.	Строение золей	70
6.3.	Методы получения коллоидных систем	72
6.4.	Свойства коллоидных систем	73
	Вопросы для самоконтроля	76
7.	Электрохимические процессы	76
7.1.	Электродный потенциал	77
7.2.	Классификация электродов	79
7.3.	Гальванический элемент	81
7.4.	Электролиз	84
7.5.	Коррозия металлов	88
	Вопросы для самоконтроля	94
8.	Тестовые задания	95
8.1.	Контрольная работа N 1	95
8.2.	Контрольная работа N 2	98
8.3.	Варианты домашнего задания по теме: «Химическая термодинамика»	102
8.4.	Зачетные тесты	104
9.	Вопросы и типовые задания для подготовки к экзамену	107
	Приложение	115
	Список рекомендуемой литературы	137

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, НАЗВАНИЯ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЕЛИЧИН

- КЧ – координационное число;
ОВР – окислительно-восстановительная реакция;
ПР – произведение растворимости;
рН – водородный показатель;
СО – степень окисления;
ЭО – электроотрицательность;
 A – работа;
 C или $[]$ – молярная концентрация, моль/л;
 E – электродвижущая сила, электродный потенциал В;
 E_a – энергия активации, кДж/моль;
 E_{cp} – энергия сродства к электрону, эВ ;
 F – число Фарадея, $F = 96484,56$ Кл/моль;
 G – энергия Гиббса, кДж;
 H – энтальпия кДж;
 I – потенциал ионизации, эВ ;
 K_a – термодинамическая константа равновесия;
 K_B – константа ионного произведения воды;
 K_T – константа гидролиза;
 K_d – константа диссоциации кислоты, основания;
 K_H – константа нестойкости;
 M – молярная масса, г/моль;
 Q – теплота, кДж;
 R – универсальная газовая постоянная, $8,314$ Дж/(моль·К);
 T – температура, К;
 V – объем, л;
 U – потенциальная энергия;
 a – термодинамическая активность моль/л;
 h – степень гидролиза;
 k – константа скорости химической реакции;
 m – масса вещества, кг, г;
 n – число электронов, участвующих в ОВР;
 p – давление, Па, атм;
 ρ – плотность раствора г/см³ ;
 t^0 – температура по шкале Цельсия, °С;
 ω – массовая доля, %.

1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Химические свойства элементов определяются особенностями строения электронных оболочек их атомов.

Атомная орбиталь – область околоядерного пространства, в которой вероятность нахождения электрона достаточно велика.

Состояние электрона в атоме определяется четырьмя квантовыми числами, три из которых соответствуют возможностям движения электрона в направлениях трехмерных осей координат, а четвертое характеризует электрон как элементарную частицу, которая имеет квантовую природу.

1.1. Квантовые числа

Главное квантовое число n определяет энергию электрона в атоме и характеризует размеры электронного облака.

Принимает любые целые положительные значения от 1 до бесконечности: $n = 1, 2, 3, \dots, 7$. Главное квантовое число показывает, на каком энергетическом уровне в атоме находится электрон.

Орбитальное квантовое число l определяет орбитальный момент количества движения электрона и характеризует форму электронного облака (орбитали). Принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$: $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$.

Орбитали с одинаковым l называются подуровнями и имеют следующие обозначения:

l	0	1	2	3
подуровень	s	p	d	f

Каждый энергетический уровень имеет определенное число энергетических подуровней. Число возможных значений l – это число энергетических подуровней на уровне. На первом энергетическом уровне имеется только один энергетический подуровень, который обозначают 1s. На втором энергетическом уровне имеется два подуровня – 2s и 2p, на третьем – 3s-, 3p-, 3d- подуровни и на четвертом – 4s-, 4p-, 4d-, 4f - подуровни.

Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы: s-орбиталь ($l = 0$) имеет сферическую форму, p-орбиталь ($l = 1$) – форму гантели. Значениям $l = 2$ и $l = 3$ соответствуют d- и f-орбитали, которые имеют более сложные формы.

Таким образом, главное n и орбитальное l квантовые числа характеризуют энергию и форму атомных орбиталей.

Магнитное квантовое число m характеризует ориентацию орбитали в пространстве. Принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0: $m = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$.

Каждому значению l соответствует $(2l + 1)$ возможных значений m , т.е. $(2l + 1)$ возможных ориентаций орбиталей в пространстве. Для s-орбитали ($l = 0$) магнитное квантовое число может иметь только одно значение ($m = 0$). Действительно, s-орбиталь сферической формы может быть ориентирована в пространстве единственным образом.

Для p-орбитали ($l = 1$) магнитное квантовое число может иметь три значения: $m = -1, m = 0, m = +1$ (при $l = 1, 2l + 1 = 3$), что соответствует трем равноценным ориентациям гантелеобразной орбитали в пространстве.

Для d-орбитали ($l = 2$) пять значений: $m = -2, m = -1, m = 0, m = +1, m = +2$ отвечают пяти равноценным ориентациям в пространстве.

Для f-орбитали ($l = 3$) – семь значений: $m = -3, m = -2, m = -1, m = 0, m = +1, m = +2, m = +3$ и семь ориентаций в пространстве.

Электрон имеет собственный магнитный момент, который характеризуется величиной, получившей название спина. Поэтому для полной характеристики состояния электрона в атоме введено **спиновое квантовое число s** , которое принимает два возможных значения ($+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$) в зависимости от ориентации магнитного момента электрона в магнитном поле.

1.2. Принципы заполнения электронных орбиталей атомов

Распределение электронов при заполнении орбиталей в многоэлектронных атомах определяется следующими основными принципами.

Принцип минимума энергии. Атом стремится обладать минимумом энергии, поэтому орбитали в атоме заполняются электронами в порядке возрастания энергии орбиталей.

В общем виде соотношение энергии электронных орбиталей представлено следующим образом: $ns < (n-1)d \approx (n-2)f < np$. В соответствии с ним последовательность заполнения орбиталей электронами имеет вид: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < \dots$

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одновременно одинаковым набором четырех квантовых чисел.

Согласно этому принципу, на одной орбитали, характеризующейся определенными значениями трех квантовых чисел n, l, m , могут находиться только два электрона, отличающихся значением спинового квантового числа. Следовательно, на s-подуровне (одна орбиталь) может быть два электрона, на p-подуровне (три орбитали) – шесть, на d- (пять орбиталей) – десять, на f- (семь орбиталей) – четырнадцать электронов.

Поскольку число орбиталей данного энергетического уровня равно n^2 , максимально возможное число электронов на энергетическом уровне составляет $2n^2$.

Правило Хунда. Орбитали с одинаковой энергией заполняются электронами так, чтобы суммарный спин системы (атома, молекулы) был максимален. Иными словами, при заполнении подуровня, имеющего вакантные орбитали, на каждой орбитали располагается по одному электрону.

Правило Клечковского. Заполнение подуровней происходит в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$). Если для двух подуровней суммы ($n + l$) равны, то вначале заполняется подуровень с меньшим значением n .

Пример 1.2.1. Определите последовательность заполнения электронами подуровней в атомах элементов, если для этих подуровней суммы квантовых чисел $n + l$ соответственно равны 4 и 5.

Решение. Запишем для каждого из случаев возможные значения квантовых чисел:

$$\begin{array}{l} \text{а) } n+l=4 \\ n=3 \quad l=1 \\ n=4 \quad l=0 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{б) } n+l=5 \\ n=3 \quad l=2 \\ n=4 \quad l=1 \\ n=5 \quad l=0 \end{array}$$

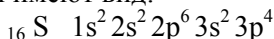
Согласно правилу Клечковского, если для подуровней сумма $(n + l)$ одинакова, то вначале заполняется подуровень с меньшим значением главного квантового числа. Следовательно, реализуется следующая последовательность заполнения подуровней:

$$\text{а) } 3p \rightarrow 4s; \quad \text{б) } 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s.$$

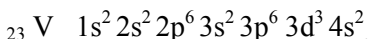
1.3. Электронные формулы химических элементов

Зная заряд ядра и порядок заполнения атомных орбиталей, электронную структуру атома любого элемента можно изобразить с помощью электронной формулы. В ней энергетические уровни указываются в порядке возрастания энергии и обозначаются арабскими цифрами 1, 2, 3, ...; входящие в нее подуровни – латинскими буквами s, p, d, f, а число электронов на каждом подуровне – надстрочной цифрой, которая записывается справа от буквы. При составлении полной электронной формулы все электроны атома распределяют по энергетическим уровням и подуровням в соответствии с основными принципами.

Например, полные электронные формулы атомов серы и ванадия имеют вид:



и



Подуровень 3d заполняется электронами после 4s (согласно правилу Клечковского), однако в электронной формуле он записывается в состав третьего энергетического уровня, т.е. *в электронных формулах, как правило, каждый подуровень указывается в своем энергетическом уровне.*

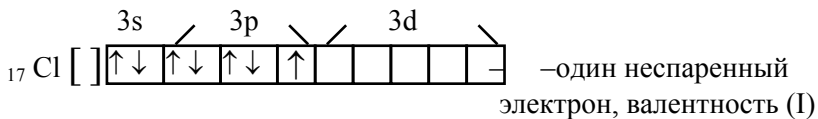
Сокращенные электронные формулы отражают распределение валентных электронов на внешнем энергетическом уровне и на незавершенных подуровнях предшествующих уровней.

Состояние атома с минимальной энергией называется **нормальным состоянием или основным**.

Возбужденным называют состояние атома, в котором валентные электроны находятся на подуровне с более высокой энергией по сравнению с основным.

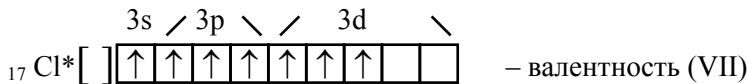
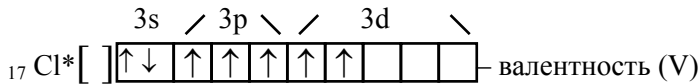
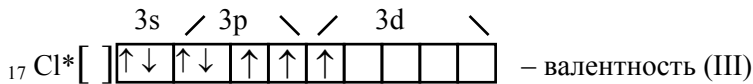
Как правило, количество неспаренных электронов в нормальном или возбужденном состояниях соответствует валентности элемента.

Например, электронная формула в виде энергетических ячеек для нормального состояния атома хлора будет следующей:



Валентность знака не имеет !

Электронные формулы атома хлора в возбужденных состояниях:



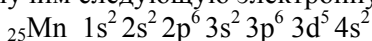
При более широкой трактовке понятия: **валентность атома определяется числом неспаренных электронов, неподделенных электронных пар и вакантных орбиталей в основном или возбужденном состояниях**.

Пример 1.3.1. Для элемента с порядковым номером $Z = 25$: а) составьте полную электронную формулу и сокращенную формулу

лу в виде энергетических ячеек; б) укажите тип элемента, назовите его электронные аналоги; в) приведите значения квантовых чисел для валентных электронов, соответствующих максимально возбужденному состоянию атома.

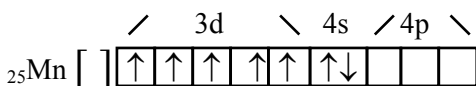
Решение. В Периодической системе элементов элемент с порядковым номером 25 – это марганец ${}_{25}\text{Mn}$. Порядковый номер элемента равен заряду его ядра и количеству электронов в атоме.

Марганец находится в 4-ом периоде, значит 25 электронов распределены по четырем энергетическим уровням и их подуровням. Следуя основным принципам заполнения электронами орбиталей, получим следующую электронную формулу:



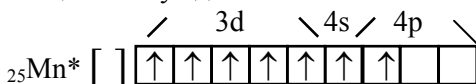
${}_{25}\text{Mn} [\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ – сокращенная электронная формула.

Распределение электронов по энергетическим ячейкам одного подуровня происходит в соответствии с правилом Хунда, согласно которому в данном подуровне электроны располагаются так, чтобы сумма их спиновых квантовых чисел была максимальна, в связи с чем они занимают наибольшее число свободных энергетических ячеек:



Тип элемента определяется по застраиваемому подуровню, следовательно, Mn – d-элемент.

Электронная формула в виде энергетических ячеек атома марганца в возбужденном состоянии:

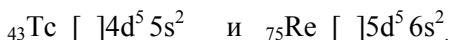


Значение квантовых чисел для валентных электронов:

n	3	3	3	3	3	4	4
l	2	2	2	2	2	0	1
m	-2	-1	0	+1	+2	0	-1
s	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Электронными аналогами называются элементы с подобной электронной конфигурацией внешнего энергетического уровня. Для атомов d- и f-элементов понятие электронной аналогии распространяется и на предвнешние энергетические уровни.

Следовательно, электронными аналогами марганца будут



Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение атомной орбитали.
2. Назовите квантовые числа электронов и их возможные значения. Какие свойства орбиталей характеризуют главное, орбитальное и магнитное квантовые числа?
3. Сформулируйте принцип Паули.
4. Сформулируйте и поясните примерами правило Хунда.
5. Определите по правилу Клечковского последовательность заполнения электронных орбиталей, характеризующихся суммами $n + l$, равными: а) 5; б) 6; в) 7.
6. Сколько свободных d-орбиталей содержится в атомах Sc, Ti, V? Составьте электронные формулы атомов этих элементов.
7. Дайте определение валентных электронов.
8. Составьте электронные формулы элементов (полные и сокращенные в виде энергетических ячеек для элементов с порядковыми номерами: а) 23; б) 29; в) 35; г) 58). Определите тип элемента, назовите его электронные аналоги. Для валентных электронов приведите значения их квантовых чисел.
9. Чем отличаются электронные строения атома и иона серебра?

2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В основе теории химической связи лежит представление о том, что *устойчивым является такое состояние атома, при котором его внешний энергетический уровень завершен, т.е. содержит восемь электронов (для элементов I периода – два электрона).*

Атомы, имеющие завершенные внешние уровни (элементы VIII группы): He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, химически инертны.

Атомы остальных химических элементов имеют незавершенные внешние уровни и в процессе химических реакций стремятся их завершить путем

*образования общих электронных пар;
отдачи и присоединения электронов;
обобществления электронов.*

Эти процессы приводят к образованию химических связей между атомами химических элементов.

Любая молекула обладает меньшим запасом энергии, чем совокупность атомов, из которых она образуется. Поэтому образование молекул из атомов сопровождается выделением энергии, т.е. повышением устойчивости системы.

2.1. Основные свойства атома. Электроотрицательность

Металлы – группа простых веществ, обладающих высокой тепло- и электропроводностью, твердостью, ковкостью, блеском. Атомы металлов на наружном электронном слое имеют от одного до трех электронов, которые сравнительно слабо связаны с ядром. Поэтому атомы металлов в химических реакциях отдают свои валентные электроны и образуют только положительно заряженные ионы.

Неметаллы – простые вещества, обладающие низкой тепло- и электропроводностью, плохой ковкостью и пластичностью. Атомы неметаллов на наружном электронном слое имеют от четырех до семи электронов. Следовательно, для завершения внешнего энергетического уровня атомы неметаллов стремятся присоединить электроны, образуя отрицательно заряженные ионы.

Граница между металлами и неметаллами в Периодической системе проходит по диагонали от бора через кремний, мышьяк и теллур к астату. Все элементы главных подгрупп, расположенные правее и выше диагонали – неметаллы; левее и ниже диагонали – металлы. Подавляющее большинство химических элементов (около 80 %) – металлы. Элементы, расположенные вблизи этой диагонали, обладают свойствами и металлов, и неметаллов.

Подобная классификация является очень условной, так как перечисленные ранее признаки металличности имеются у ряда неметаллов, в то время как у некоторых металлов часть этих признаков отсутствует.

Критерием, позволяющим количественно оценить металлическую свойства элемента, является энергия ионизации, а неметаллическая – сродство к электрону.

Первая энергия ионизации (I) – это энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома (иона или молекулы). Чем меньше энергия ионизации, тем легче атом отдает электрон и тем сильнее выражены металлические свойства элемента.

Сродство к электрону ($E_{\text{ср}}$) – это энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к нейтральному атому (иону или молекуле). Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присоединяет электрон и тем сильнее выражены неметаллические свойства элемента.

Способность атома в молекуле притягивать общую электронную пару называют **электроотрицательностью (ЭО)**. Эта способность зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону. Значения электроотрицательности рассчитывают, основываясь на различных свойствах атомов или молекул. Например, в абсолютной шкале ЭО атома определяют как полусумму энергии ионизации атома и его сродства к электрону: $\text{ЭО} = \frac{1}{2} (I + E_{\text{ср}})$.

Наиболее часто используемой шкалой ЭО является относительная шкала Полинга, рассчитанная из термодимических данных. За начало отсчета в этой шкале произвольно принята величина ЭО наиболее отрицательного элемента фтора, $\chi_{\text{F}} = 4,0$. Относительные ЭО атомов других элементов приведены в (табл. 4 приложения).

В периодической системе элементов наблюдается периодическое изменение относительной ЭО (χ): в периодах электроотрицательность растет с увеличением заряда ядра, а в группах (в главных подгруппах) с увеличением заряда – уменьшается.

По величине относительной электроотрицательности элементы можно условно разделить на металлы ($\chi < 1,5$), неметаллы ($\chi > 2$). Элементы, обладающие свойствами металлов и неметаллов, имеют значения χ от 1,5 до 2.

2.2. Основные типы химической связи

Различают три основных типа химической связи: *ионную, ковалентную и металлическую*. Все остальные типы связи (донорно-акцепторная, водородная и др.) являются разновидностями ковалентной.

Химическая связь, осуществляемая путем образования общих электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих обоим атомам, называется ковалентной.

Существует два механизма образования ковалентной связи:

обменный – за счет неспаренных электронов атомов, находящихся в невозбужденном или возбужденном состояниях;

донорно-акцепторный (координационный).

Ковалентная химическая связь, которая образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью, называется ковалентной неполярной связью. Так, при образовании молекулы водорода H_2 осуществляется взаимодействие атомов, каждый из которых имеет неспаренный электрон. Электронные облака перекрываются лишь в том случае, когда электроны имеют антипараллельные спины. В области перекрывания облаков повышается электронная плотность, что приводит к возрастанию сил притяжения между атомами. Общая энергия системы понижается, такая система становится более устойчивой и это приводит к образованию молекулы H_2 (рис. 1).

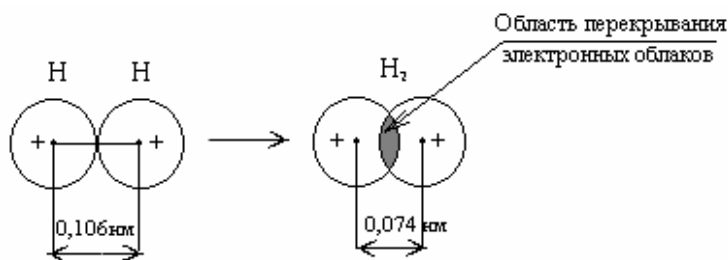
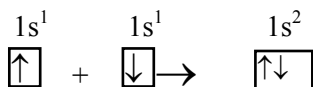
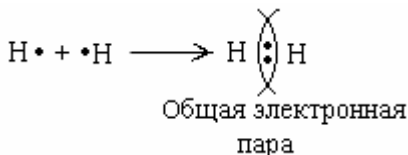


Рис. 1. Схема образования связи в молекуле водорода

Схему образования молекулы H_2 также можно представить следующим образом:

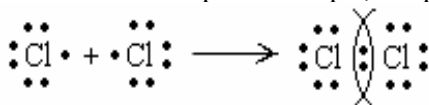


H H H₂
или



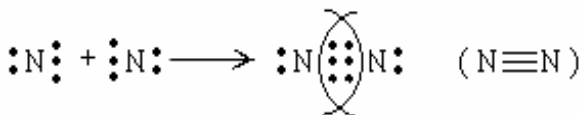
Общая электронная пара обозначается чертой (H–H). Она принадлежит обоим атомам, поэтому каждый атом водорода в молекуле H_2 имеет завершенную электронную структуру $1s^2$.

Связь в молекулах галогенов F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 осуществляется за счет одной общей электронной пары, например



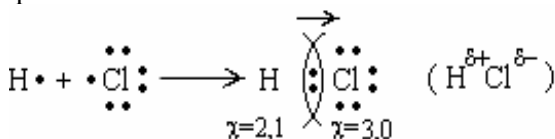
или Cl–Cl. В результате каждый атом приобретает устойчивый электронный октет.

Атом азота на внешнем электронном уровне имеет пять электронов, из которых три электрона являются неспаренными. Поэтому два атома азота объединяют свои неспаренные электроны и образуют три общие электронные пары. В результате каждый атом азота приобретает устойчивую электронную конфигурацию:



Ковалентная химическая связь, которая образуется между атомами с различной электроотрицательностью, называется ковалентной полярной связью.

В молекуле с ковалентной полярной связью общая электронная пара (электронное облако связи) смещается в сторону атома, имеющего большее значение электроотрицательности. На атоме, *от которого* смещена электронная пара, возникает некоторый положительный заряд (+ δ), на атоме, *к которому* смещена электронная пара – некоторый отрицательный заряд (- δ). В результате у молекулы возникает дипольный момент. Например, в молекуле хлороводорода (HCl) общая электронная пара смещена в сторону атома хлора:

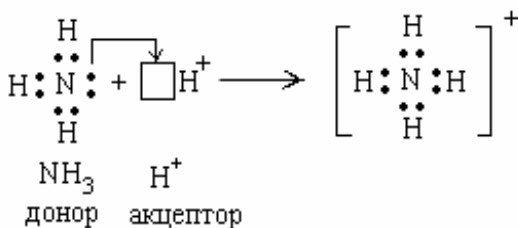


Чем больше разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$), тем полярнее химическая связь.

Следует помнить, что *общую электронную пару могут образовывать только электроны с антипараллельными спинами.*

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи заключается в том, что один из атомов, участвующих в образовании химической связи, предоставляет неподделенную электронную пару (его называют донором), а второй (акцептор) – свободную орбиталь.

Примером может служить образование иона аммония NH_4^+ из молекулы NH_3 и иона H^+ :



При этом связи N—H в ионе аммония оказываются равноценными несмотря на то, что три из них образованы по обычному механизму – за счет перекрывания s-орбиталей атомов H и p-орбиталей атома N, а четвертая – по донорно-акцепторному.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи особенно распространен в координационных (комплексных) со-

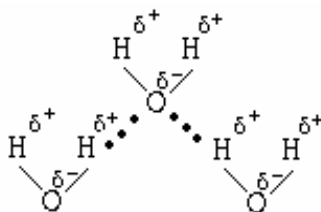
единениях, поэтому этот вид ковалентной связи иногда называют координационной связью.

Водородная связь – это особый вид донорно-акцепторной связи с участием атома водорода. Различают межмолекулярную и внутримолекулярную водородную связь.

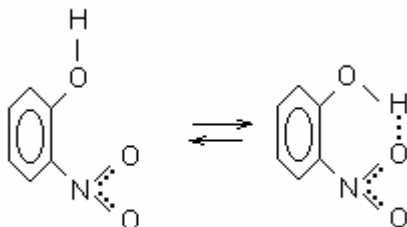
Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входит водород и какой-либо сильно электроотрицательный элемент (например, фтор, кислород, азот, хлор). Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена к электроотрицательному атому, то атом водорода можно рассматривать как ион H^+ (протон). Благодаря своим незначительным размерам и отсутствию электронов, ион H^+ легко вступает во взаимодействие с неподеленной электронной парой электроотрицательного атома соседней молекулы по донорно-акцепторному механизму. Итак, водородная связь является результатом электростатического и донорно-акцепторного взаимодействия атома водорода одной молекулы с электроотрицательным атомом другой молекулы.

Внутримолекулярная водородная связь объединяет части одной и той же молекулы. Для образования внутримолекулярной водородной связи необходимо, чтобы функциональные группы молекулы, содержащие атомы акцептора и донора, находились рядом, на сравнительно небольшом расстоянии. При значительном удалении этих групп друг от друга образуется не внутримолекулярная, а межмолекулярная водородная связь.

Водородную связь схематически изображают точками:



Межмолекулярная водородная связь



o - нитрофенол

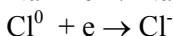
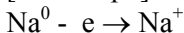
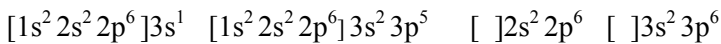
Внутримолекулярная водородная связь

Водородная связь обычно (примерно в 10 – 20 раз) слабее ковалентной.

*Химическая связь, образованная в результате электростатического взаимодействия двух разноименно заряженных ионов, называется **ионной**.* Соединения, которые образуются при взаимодействии ионов, называются ионными. Ионные соединения образуются элементами, резко отличающимися по электроотрицательности ($\Delta \chi > 2$).

Рассмотрим механизм образования ионной связи на примере образования NaCl. Как видно из электронных формул, $_{11}\text{Na} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и $_{17}\text{Cl} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ - это атомы с незавершенными внешними энергетическими уровнями. При химическом взаимодействии атом натрия отдает электрон, атом хлора его принимает. В результате происходит образование ионов Na^+ и Cl^- с завершенными электронными облаками инертного газа Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$) и Ar ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).

Схематически это можно представить так:



Между ионами Na^+ и Cl^- возникают силы электростатического взаимодействия, что приводит к образованию ионного соединения NaCl.

Ионную связь рассматривают как предельный случай ковалентной связи, когда общая электронная пара практически полностью смещена к одному из атомов. Чем больше разность электроотрицательностей атомов ($\Delta \chi$), тем больше доля ионного характера или степень ионности.

*Связь между положительными ионами в кристаллической решетке металлов, осуществляемая за счет свободных электронов, называется **металлической связью**.*

Простые вещества, которые образуют металлы при обычных условиях, являются твердыми кристаллическими веществами (кроме ртути). В кристаллической решетке металла в узлах находятся положительно заряженные ионы, а между узлами – электроны. Эти электроны свободно перемещаются по всему кристаллу металла и поэтому называются свободными электронами, или “электронным газом”. Свободные электроны имеют отрицательный заряд и притягивают катионы металлов, в результате чего кристаллическая решетка металлов является устойчивой.

Пример 2.2.1. Определите тип химической связи в соединениях CaO , Br_2 , NH_3 , NaF , HCl .

Решение. Тип химической связи условно определяют по разности относительных электроотрицательностей атомов, составляющих молекулу.

Принята следующая шкала, отражающая взаимосвязь между $\Delta \chi$ и типом связи:

$\Delta \chi = 0 \div 0,4 \Rightarrow$ ковалентная неполярная связь,

$\Delta \chi = 0,4 \div 2 \Rightarrow$ ковалентная полярная связь,

$\Delta \chi > 2 \Rightarrow$ ионная связь. Следовательно,

Молекула	Связь	$\Delta \chi$	Тип химической связи
Na_2O	O - Na	$3,5 - 0,9 = 2,6$	Ионная
Br_2	Br - Br	$2,9 - 2,9 = 0$	Ковалентная неполярная
NH_3	N - H	$3,0 - 2,2 = 0,8$	Ковалентная полярная
NaF	F - Na	$4,0 - 0,9 = 3,1$	Ионная
HCl	Cl - H	$3,1 - 2,2 = 0,9$	Ковалентная полярная

Пример 2.2.2. Сера образует химические связи с калием, водородом и кислородом. Какие из связей наиболее, а какие наименее

полярны? Укажите, в сторону какого атома происходит смещение электронной плотности связи.

Решение. Находим разности относительных электроотрицательностей серы и элементов, образующих с нею химическую связь.

Связь	$\Delta\chi$	Молекула
S – K	$2,6 - 0,8 = 1,8$	K_2S
S – H	$2,6 - 2,2 = 0,4$	H_2S
O – S	$3,5 - 2,6 = 0,9$	SO_2

Чем больше по абсолютному значению разность относительных электроотрицательностей, тем более полярна связь. В данном примере наиболее полярной является связь “сера – калий” ($\Delta\chi = 1,8$), а наименее полярной – связь “сера – водород” ($\Delta\chi = 0,4$).

При образовании химической связи между атомами различных элементов общие электронные пары смещаются в сторону того элемента, электроотрицательность которого больше.

2.3. Степень окисления. Структурные формулы

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что общие электронные пары его химических связей смещены в сторону более электроотрицательного элемента. Другими словами, степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения о том, что все связи ионные.

Степень окисления указывают над элементом арабскими цифрами, перед которыми указывают знак заряда.

Для определения степени окисления атома в молекуле следует руководствоваться следующими основными положениями:

степень окисления атомов в простых веществах равна 0;
 степень окисления щелочных металлов в их соединениях равна +1, металлов главной подгруппы II группы +2, алюминия +3, а фтора - 1;

степень окисления кислорода равна -2 во всех соединениях, кроме OF_2 (степень окисления кислорода равна +2), а в пероксидах типа H_2O_2 , K_2O_2 равна -1;

степень окисления водорода в соединениях с неметаллами равна +1, а в соединениях с металлами равна - 1;

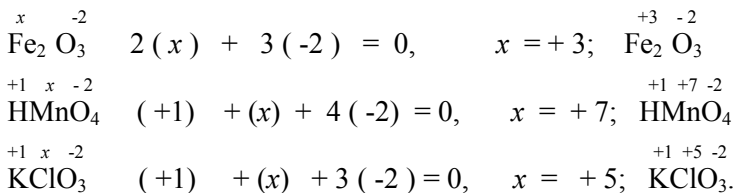
сумма степеней окисления всех атомов в электронейтральных молекулах равна 0, а в ионах – их заряду.

Наибольшее положительное значение степени окисления элемента, как правило, равно номеру группы, в которой расположен элемент. Низшая отрицательная степень окисления элемента равна разности между номером группы и числом 8.

Степень окисления элемента совпадает с валентностью, т.е. числом химических связей атома данного элемента в соединении, если все химические связи ковалентные полярные или ионные. Валентность отличается от степени окисления в соединениях с ковалентными неполярными связями.

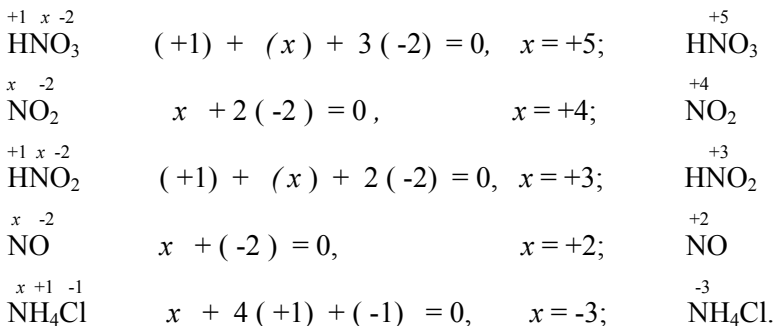
Пример 2.3.1. Определите степени окисления элементов в соединениях Fe_2O_3 , HMnO_4 , KClO_3 .

Решение:



Пример 2.3.2. Определите степени окисления азота в соединениях HNO_3 , NO_2 , HNO_2 , NO , NH_4Cl .

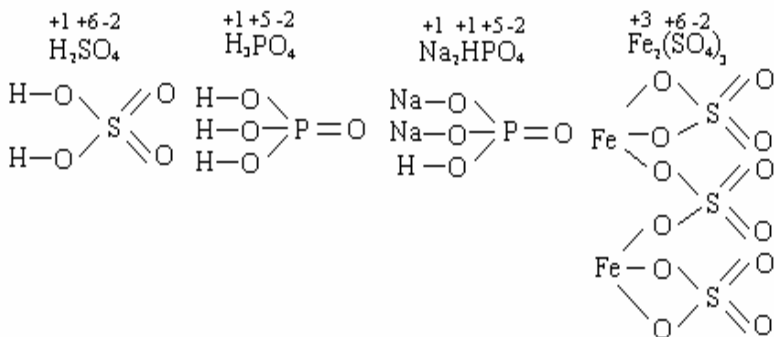
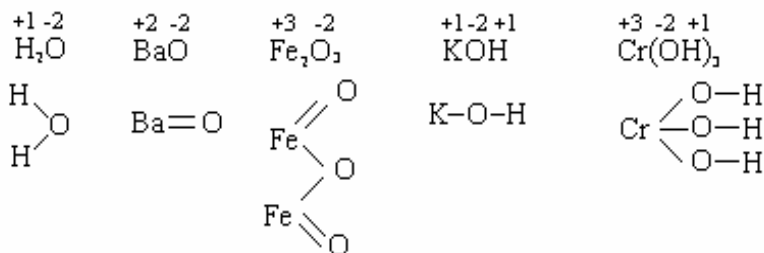
Решение:



Для упрощенного изображения строения молекул используют структурные формулы, в которых химические связи между атомами обозначают чертой (валентным штрихом). При построении структурных формул соединений слева располагают катионы, справа – анионы.

Пример 2.3.3. Составьте структурные формулы следующих соединений: H_2O , BaO , Fe_2O_3 , KOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , H_3PO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение: Определяем степень окисления элементов, полагая, что все связи ковалентные полярные или ионные. Если расчетные степени окисления элементов не противоречат реально возможным значениям, то в этом случае степени окисления равны валентностям, т.е. числу химических связей элемента в данном соединении.

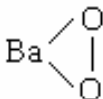


Пример 2.3.4. Составьте структурные формулы следующих соединений: BaO_2 , Fe_3O_4 , U_3O_8 .

Решение: Рассчитываем степени окисления в соединении BaO_2 , полагая, что все связи ковалентные полярные:

$$\text{BaO}_2 \quad x \quad -2 \quad x + 2(-2) = 0 \quad x = +4.$$

Однако барий – элемент II группы, и его высшая степень окисления равна +2. Такой результат указывает на то, что в пероксиде бария BaO_2 между атомами кислорода будет иметь место ковалентная неполярная связь. Степень окисления кислорода -1, валентность II и структурная формула имеет вид:



$$x + 2(-1) = 0; \quad x = +2; \quad \text{BaO}_2 \quad +2 \quad -1$$

При расчете степеней окисления элементов в Fe_3O_4 и U_3O_8 получаются дробные значения:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \quad 3(x) + 4(-2) = 0 \quad 3x = +8$$

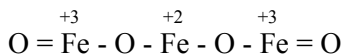
$$\text{U}_3\text{O}_8 \quad 3(x) + 8(-2) = 0 \quad 3x = +16$$

Этот результат указывает на то, что атомы металлов в этих соединениях имеют различную степень окисления.

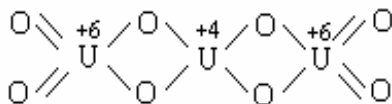
Fe_3O_4 : атомы Fe имеют степени окисления +2 и +3, тогда $+8 = 2 \cdot (+3) + 2$;

U_3O_8 : атомы U имеют степени окисления +4 и +6, тогда $+16 = +4 + 2 \cdot (+6)$.

Поэтому структурные формулы имеют вид:



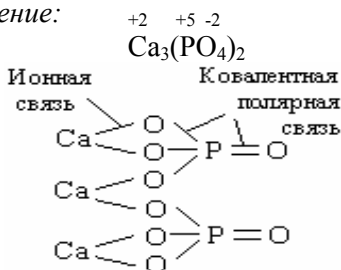
и



Пример 2.3.5. Укажите степени окисления элементов в соединении $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, составьте структурную формулу, с использовани-

ем значений электроотрицательности определите тип химической связи между атомами.

Решение:



Для определения типа химической связи рассчитаем разность относительных электроотрицательностей атомов ($\Delta \chi$).

Связь	$\Delta \chi$	Тип связи
O – Ca	$3,5 - 1,0 = 2,5$	Ионная
O – P	$3,5 - 2,1 = 1,4$	Ковалентная полярная

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое химическая связь?
2. Какие характеристики атомов могут быть использованы в качестве критериев металличности и неметалличности химических элементов?
3. Что такое электроотрицательность? Каким образом по значениям ЭО определяют тип связей между атомами в соединении?
4. Сопоставьте разность относительных электроотрицательностей в гидридах щелочных металлов от лития к цезию. Как меняется характер связи в этих соединениях?
5. Какая химическая связь называется ковалентной полярной?
6. Какую химическую связь называют ионной? Между атомами каких элементов она возникает?
7. Какие химические связи называются водородными, какова их прочность по сравнению со связями других типов?
8. Составьте структурные формулы следующих соединений: H_2O_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, K_2SO_3 , H_3PO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Укажите степени окисления атомов и типы химической связи между ними.

9. Определите тип химической связи в молекулах SCl_4 , SiCl_4 , ClF_3 , IBr и укажите для каждой из них направление смещения электронной плотности связи. Расположите молекулы в ряд в порядке увеличения полярности связи.
10. Почему инертные газы в отличие от других газообразных веществ (N_2 , H_2 , Cl_2 , O_2 и др.) при обычных условиях существуют в виде атомов, а не молекул?

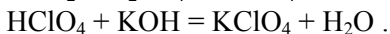
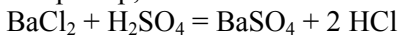
3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Химия – это наука о веществах, их свойствах и превращениях их друг в друга. Уравнение химической реакции – это запись с помощью химических формул и символов превращения исходных веществ (реагенты) в конечные (продукты реакции).

Все многообразие химических превращений может быть сведено к двум основным типам.

К первому из них относят реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагентов. Большинство реакций этого типа являются *обменными*. В них реагенты обмениваются составными частями.

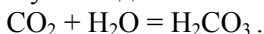
Например,



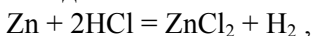
К этому же типу относят некоторые *реакции разложения*, в которых из одного вещества образуются два или несколько других:



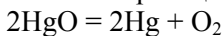
и *реакции соединения*, в которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое:



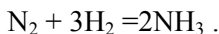
Ко второму типу относят реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, которые называют *окислительно-восстановительными (ОВР)*. Частными случаями ОВР являются реакции замещения, в которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества:



а также часть реакций разложения:



и реакций соединения:



Состав химических соединений, изучаемых в данном курсе, подчиняется стехиометрическим законам.

3.1. Законы стехиометрии

Составление уравнений химических реакций базируется на следующих стехиометрических законах.

1. **Закон сохранения массы вещества** (М.В. Ломоносов, 1748 – 1756, А. Лавуазье, 1774): *масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, получившихся в результате реакции.* Иными словами: *при химической реакции число атомов каждого элемента остается постоянным до и после реакции.*

2. **Закон постоянства состава** (Ж.–Л. Пруст, 1801): *всякое вещество молекулярного строения имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.*

Состав сложных веществ изображают с помощью химических формул, в которых атомы каждого элемента обозначают химическими знаками – символами, а их количество – индексами при этих символах.

Единицей измерения количества вещества является *моль*.

Моль – это такое количество вещества, которое содержит столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов и т.п.), сколько атомов содержится в 12 г изотопа ^{12}C , а именно: $6,02 \cdot 10^{23}$. Величина, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, называется числом Авогадро (N_A). Обычно количество вещества обозначают символом n , размерность – моль.

Формула CuSO_4 , например, показывает, что это – сульфат меди: 1 моль его содержит 1 моль атомов меди, 1 моль атомов серы и 4 моля атомов кислорода.

Между массой (m) и количеством вещества имеется простое соотношение:

$$n = m / M,$$

где m – масса вещества, г; M – молярная масса, г/моль.

Часто химические реакции проводят в растворах. *Раствор* – это гомогенная (однородная) система, состоящая из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия. Важной характеристикой любого раствора является его состав.

Концентрация – это количественное содержание растворенного вещества в растворе. Она может быть выражена различными способами: безразмерными величинами (массовыми, мольными долями), размерными величинами (молярная концентрация и др).

Массовая доля (ω) – это отношение массы растворенного вещества (m) к массе всего раствора (m_p). Может быть выражена в долях от единицы или в процентах:

$$\omega = m/m_p ; \quad \omega = m/m_p \cdot 100 \% .$$

Понятно, что $m_p = V \cdot \rho$, где V – объем раствора, мл, ρ – плотность раствора, г/мл. Поэтому

$$\omega = \frac{m \cdot 100 \%}{V \cdot \rho}$$

Молярная концентрация (C , моль/л) показывает количество растворенного вещества (n), содержащееся в 1 л раствора. Она определяется следующим соотношением:

$$C = n/V \text{ или}$$

$$C = \frac{m}{M \cdot V} .$$

Пример 3.1.1. Рассчитайте массу KOH, необходимую для приготовления 25 мл раствора с молярной концентрацией $C_{\text{KOH}} = 0,15$ моль/л.

Решение: $C_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}} \cdot V_p}$, отсюда

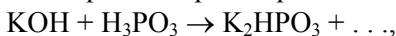
$$m_{\text{KOH}} = M_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}} \cdot V_p = 56 \cdot 0,15 \cdot 0,025 = 0,210 \text{ г.}$$

При составлении уравнения химической реакции первоначально записывают схему этой реакции, т.е. формулы исходных и конечных веществ, а затем уравнивают число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения, для чего перед формулами веществ расставляют *стехиометрические коэффициенты*, которые указывают на количества веществ, участвующих в реакции.

Химические вещества вступают в реакцию и образуются в результате реакции в количествах, пропорциональных их стехиометрическим коэффициентам.

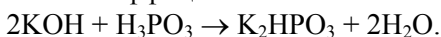
Следовательно, любое уравнение химической реакции позволяет проводить стехиометрические расчеты, т.е. определять массовые и объемные соотношения между реагирующими веществами.

Пример 3.1.2. Определить, какой объем раствора кислоты пойдет на титрование раствора щелочи по реакции



если $C_{\text{KOH}} = 0,2$ моль/л; $V_{\text{KOH}} = 10$ мл; $C_{\text{H}_3\text{PO}_3} = 0,1$ мл.

Решение. Допишем уравнение реакции и расставим стехиометрические коэффициенты:



Соотношение количеств веществ, участвующих в реакции, равно отношению стехиометрических коэффициентов, т.е. $n_{\text{KOH}} : n_{\text{H}_3\text{PO}_3} : n_{\text{K}_2\text{HPO}_3} : n_{\text{H}_2\text{O}} = \nu_{\text{KOH}} : \nu_{\text{H}_3\text{PO}_3} : \nu_{\text{K}_2\text{HPO}_3} : \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 : 1 : 1 : 2$.

В частности, $n_{\text{KOH}} : n_{\text{H}_3\text{PO}_3} = 2 : 1$.

Если реакция протекает в растворе, то количество вещества выражается через молярную концентрацию вещества в растворе и объем раствора: $n = V \cdot C$, отсюда

$$\frac{V_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}}}{V_{\text{H}_3\text{PO}_3} \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_3}} = \frac{2}{1}.$$

Следовательно,

$$V_{\text{H}_3\text{PO}_3} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}}}{2 \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_3}} = \frac{10 \cdot 0,2}{2 \cdot 0,1} = 10 \text{ мл}.$$

Определение стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях представляет собой более сложную задачу.

3.2. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов из-за смещения или полного перехода электронов от одних атомов или ионов к другим.

Окислением называют процесс отдачи электронов атомом, ионом или молекулой, а **восстановлением** – процесс присоединения электронов атомом, ионом или молекулой.

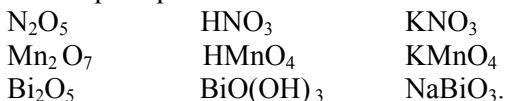
Окислители – атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, во время реакции они восстанавливаются.

Типичными окислителями являются:

простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью (p-элементы VI и VII групп, наиболее активны фтор, кислород, хлор);

соединения, в которых атомы имеют наивысшую положительную степень окисления (оксиды, соли, кислоты и т.п.).

Например:



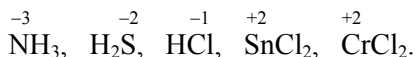
Восстановители – атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, во время реакции они окисляются.

Типичными восстановителями являются:

простые вещества, атомы которых обладают низкими значениями энергии ионизации и малой электроотрицательностью (щелочные и щелочно-земельные металлы, а также некоторые другие активные металлы);

соединения, в которых атомы имеют низкую степень окисления.

Например:

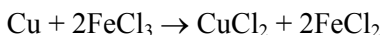


Атомы элементов в промежуточных степенях окисления проявляют окислительно-восстановительную двойственность. В зависимости от свойств элемента-сореагента они могут выступать как роли окислителя, так и восстановителя.

Окисление всегда сопровождается восстановлением, и наоборот, восстановление всегда связано с окислением, т.е. ОВР представляют собой единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления.

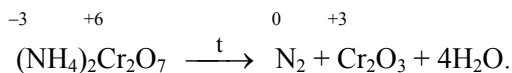
В зависимости от того, находятся ли атомы окислителя (акцептора электронов) и восстановителя (донора электронов) в одном или различных веществах, все ОВР можно разделить на три типа: **межмолекулярные, внутримолекулярные и диспропорционирования.**

Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой разные вещества, называют **межмолекулярными**. Например, в реакции

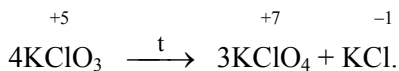
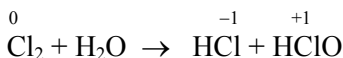


электроны от восстановителя – атома Cu переходят к окислителю – иону Fe^{3+} .

Если окислителями и восстановителями служат атомы или ионы одной и той же молекулы, то такие реакции называют **внутримолекулярными**. Например, реакции термического разложения



Реакции **диспропорционирования** протекают с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента. Они характерны для соединений или простых веществ, отвечающих одной из промежуточных степеней окисления данного элемента:



Используются два метода составления уравнений ОВР – метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса.

Метод электронного баланса основан на сравнении степени окисления атомов в исходных и конечных веществах, при этом

число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем.

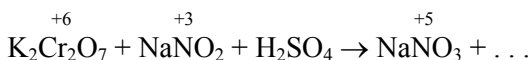
Для составления уравнения надо знать формулы реагирующих веществ и продуктов реакции. Последние определяют либо опытным путем, либо на основе известных свойств элементов.

Пример 3.2.1. Допишите уравнение ОВР



и расставьте коэффициенты с использованием метода электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

Решение. Определяем элементы, которые изменили степени окисления в результате реакции:



Изменилась степень окисления у атома азота: была +3, стала +5. Следовательно, в ходе реакции окисления атом азота отдал два электрона и выступил в роли восстановителя.

Окислителем в данных условиях может быть хром со степенью окисления +6, если восстановится. Действительно, у хрома имеет более низкая устойчивая степень окисления +3.

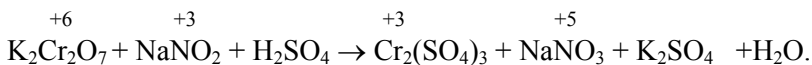
Определить возможность изменения степеней окисления элементов и формулы продуктов реакции помогут схемы окислительно-восстановительных взаимодействий, приведенные в приложении 8.

Составим электронные уравнения, которые отразят эти изменения степеней окисления:

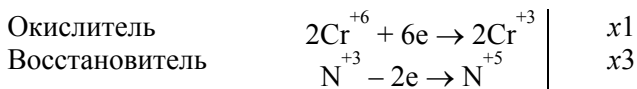


При составлении электронных уравнений следует брать столько атомов каждого элемента, сколько их содержится в молекуле реагирующих веществ.

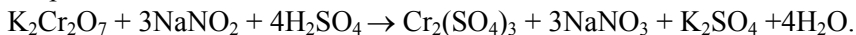
Допишем ОВР с учетом условий реакции. Так как реакция протекает в среде серной кислоты, то очевидно, что ионы хрома (3+) и ионы калия связываются с сульфат-ионами с образованием соответствующих солей, а ионы водорода и атомы кислорода из левой части уравнения образуют молекулу воды:



Составим уравнение электронного баланса, т.е. уравнием число отданных и принятых электронов, для чего найдем соответствующие стехиометрические коэффициенты при окислителе и восстановителе:

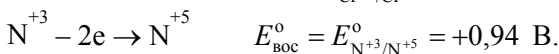
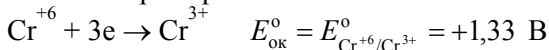


Расставим найденные множители в виде стехиометрических коэффициентов сначала перед молекулами окислителя и восстановителя, затем уравнием количества атомов других элементов, входящих в молекулы исходных веществ (натрия, калия, сульфат-ионов), и в последнюю очередь уравниваем число атомов водорода и кислорода:



О направлении ОВР, протекающих в водных растворах при обычной температуре, можно судить по стандартным электродным потенциалам окислителя $E^0_{\text{ок}}$ и восстановителя $E^0_{\text{вос}}$.

В нашем примере:



Электродвижущая сила реакции $E_{\text{ОВР}} = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}} = 0,39 \text{ В}$.

Энергия Гиббса реакции и $E_{\text{ОВР}}$ связаны между собой соотношением:

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{ОВР}} = -96500 \cdot nE^0_{\text{ОВР}} \text{ Дж},$$

где n – число молей электронов, участвующих в реакции;

$F = 96500 \text{ Кл}$ – число Фарадея.

Следовательно, $\Delta G^0 = -96500 \cdot 6 \cdot 0,39 = -225810 \text{ Дж}$.

ОВР идет в прямом направлении, если $\Delta G^0 < 0$, а $E^0_{\text{ОВР}} > 0$.

3.3. Ионно-молекулярные уравнения химических реакций

Согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Уравнения таких реакций принято записывать в ионно-молекулярном виде. Для того чтобы ионно-молекулярные уравнения правильно отражали механизм процесса, необходимо придерживаться следующей формы их записи:

1. Малорастворимые, малодиссоциирующие, газообразные вещества и оксиды записывают в виде молекул.

2. Растворимые сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записывают в виде ионов.

3. Сумма электрических зарядов ионов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

Знаки \downarrow и \uparrow , стоящие после формулы вещества, обозначают, что это вещество удаляется из сферы реакции в виде осадка (\downarrow) или газа (\uparrow).

В водных растворах к сильным хорошо растворимым электролитам относят следующие соединения.

1. Сильные кислоты: HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 и т.д.

2. Сильные основания, т.е. гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов: LiOH , KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и другие.

3. Все хорошо растворимые в воде средние соли (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , FeCl_2 и др.).

Кислые (KHCO_3 , Na_2HPO_4 , NaHS и др.) и основные (ZnOHCl , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, CrOHSO_4 и др.) соли диссоциируют в водных растворах по первой ступени как сильные электролиты. В ионно-молекулярных уравнениях кислые и основные соли записываются в виде ионов, которые образуются в результате диссоциации по первой ступени.

Как слабые электролиты в водных растворах ведут себя следующие соединения:

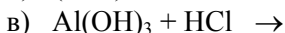
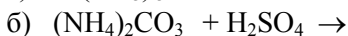
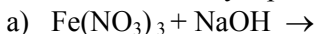
1. Слабые органические кислоты (CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HCOOH и др.), а также неорганические (HF , H_2S , H_2SO_3 , HCN , H_2CO_3 , HClO , HNO_2 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 и др.).

2. Все малорастворимые в воде основания ($\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.), а также хорошо растворимый NH_4OH .

3. К слабым электролитам относится H_2O и H_2O_2 .

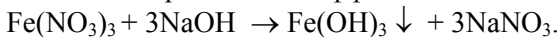
Малорастворимые соли хотя и относятся к сильным электролитам, так как их растворимая часть полностью диссоциирована, однако в ионных уравнениях записывают в молекулярной форме. Из-за малой растворимости концентрация ионов в растворе ничтожна и ионной формой этих соединений можно пренебречь по сравнению с молекулярной.

Пример 3.3.1. Допишите уравнения реакций, протекающих в водных растворах. Расставьте коэффициенты и запишите уравнения в ионно-молекулярной форме:

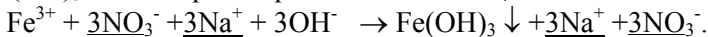


Решение. Методику составления ионно-молекулярных уравнений подробно разберем на уравнении а).

1. Составляем уравнение реакции в молекулярной форме и расставляем стехиометрические коэффициенты:

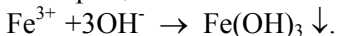


2. Перепишем уравнение в полной ионно-молекулярной форме, учитывая, что $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NaOH и NaNO_3 являются сильными электролитами и в водном растворе полностью диссоциируют на ионы, а $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ - малорастворимое соединение, выпадающее в осадок:



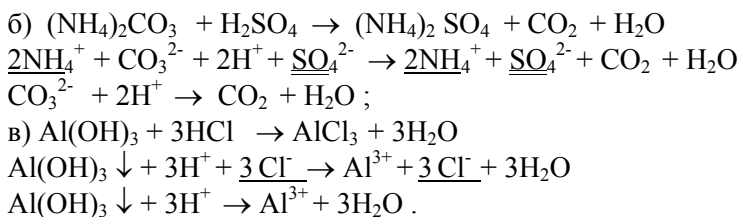
При составлении ионно-молекулярного уравнения следует использовать таблицу растворимости (табл. 3 приложения).

3. Исключаем из обеих частей уравнения одинаковые количества одноименных ионов (они подчеркнуты) и записываем уравнение в сокращенной ионно-молекулярной форме:



Как видно из этого уравнения, сущность реакции сводится к взаимодействию ионов Fe^{3+} и OH^- , в результате которого образуется осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$.

Используя рассмотренную методику в последующих примерах, получаем:



Вопросы для самоконтроля

1. Какая информация содержится в формулах химических соединений?
2. Приведите основные типы химических реакций.
3. Какие способы выражения концентраций используются на практике?
4. Перечислите основные законы стехиометрии.
5. Какие реакции относят к окислительно-восстановительным?
6. Какие вещества проявляют окислительно-восстановительные свойства?
7. Перечислите основные принципы составления ионно-молекулярных уравнений.
8. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:
 - а) карбонат натрия + хлороводородная кислота;
 - б) нитрат свинца + йодид калия;
 - в) гидроксид меди (II) + серная кислота;
 - г) сульфат калия + хлорид бария.
9. Составьте в молекулярной форме уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:
 - а) $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_2$
 - б) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$
 - в) $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$
 - г) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

4.1. Основные понятия

Термодинамика изучает взаимные превращения различных видов энергии. Химическая термодинамика - превращения химической энергии в теплоту и различные виды работы (электрическую, механическую и пр.).

Теплота является формой передачи энергии путем столкновений молекул соприкасающихся тел, т. е. это неупорядоченная форма передачи энергии хаотически двигающимися частицами. Она не связана с переносом вещества и осуществляется за счет разницы в температурах соприкасающихся тел. Работа обусловлена взаимодействием системы с внешней средой и связана с преодолением внешних сил. В отличие от теплоты работа является упорядоченной формой передачи энергии. В термодинамике положительной считают теплоту, полученную системой от окружающей среды, и работу, произведенную системой против внешних сил.

Термодинамика рассматривает только макроскопические системы, но не системы с малым числом молекул. На основе сопоставления макроскопических свойств системы (температуры, давления, концентрации и т.п.) в начальном и конечном состоянии термодинамика количественно описывает процессы, происходящие в системе, не изучая механизма и скорости протекания процесса.

Термодинамика основана на четырех постулатах (нулевом¹, первом, втором и третьем законе термодинамики); используя их, выводят закономерности, связывающие различные макроскопические свойства веществ, и устанавливают принципиальную возможность протекания интересующих процессов.

¹ Нулевой закон формулируется так: если каждая из двух систем находится в тепловом равновесии с третьей системой, то они находятся в тепловом равновесии друг с другом. Этот закон был сформулирован уже после первого, второго и третьего законов (в 1931 г.), однако по смыслу должен предшествовать первому, поэтому он и получил название нулевого.

4.2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики – это закон сохранения и превращения энергии. Он был сформулирован в середине XIX в. независимо друг от друга Д. Джоулем и Р. Майером, рассматривавшими только механическую работу, и расширен Г. Гельмгольцем на другие виды работ. В соответствии с первым законом термодинамики *в любом процессе теплота, сообщенная системе, расходуется на приращение внутренней энергии² и совершение работы.*

Аналитическим выражением первого закона (первого начала) термодинамики является следующее уравнение:

$$Q = \Delta U + A, \quad (4.1)$$

где Q – теплота, ΔU – приращение внутренней энергии, A – работа. Для бесконечно малого изменения состояния системы первый закон термодинамики записывают в дифференциальном виде:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (4.2)$$

где символы d и δ означают соответственно бесконечно малые приращения функций, не зависящих от пути процесса (функций состояния) и зависящих от пути процесса (функций процесса).

Работу можно разделить на работу расширения и все остальные виды работ, называемые в термодинамике *полезной работой*. В этом случае уравнение первого закона принимает вид:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta A', \quad (4.3)$$

где p – давление, V – объем, $\delta A'$ – полезная работа.

4.3. Термохимия

Если рассматриваемые процессы являются химическими реакциями, то изучением теплот таких процессов занимается *термохимия*. Выделение или поглощение теплоты в результате химической реакции происходит из-за того, что химические превращения связаны с изменением внутренней энергии, обусловленным различием

² *Внутренняя энергия* – это полная энергия системы, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий всех входящих в систему частиц, но не включает потенциальную энергию положения системы в пространстве и кинетическую энергию движения системы как целого.

внутренних энергий продуктов реакции и исходных веществ. Теплота реакций имеет значительную величину и может составлять сотни кДж/моль. В отличие от термодинамической системы в термохимической положительной считается теплота, выделяемая системой. Для устранения ошибок при термохимическом обозначении теплоты над ее символом проводят черту (\bar{Q}).

Теплота является функцией процесса, т. е. ее величина зависит от того, каким образом система переходит из начального состояния в конечное. Однако если наложить на систему некоторые ограничения, то теплота может приобрести свойства функции состояния. Такими ограничениями являются следующие:

- 1) полезная работа системой не совершается ($\delta A' = 0$);
- 2) давление или объем являются постоянными.

Помимо первых двух условий, благодаря которым теплота приобретает свойства функции состояния, для удобства сопоставления теплот различных процессов вводят еще одно условие:

- 3) температура исходных веществ и продуктов одинакова.

Если реакция протекает при соблюдении этих условий, то теплота, выделяемая или поглощаемая в результате реакции, называется *тепловым эффектом*. Тепловой эффект при $p = \text{const}$ обозначается как Q_p , а при $V = \text{const}$ – как Q_V , причем

$$\delta Q_p = dU + pdV = dU + dpV = d(U + pV) = dH, \quad (4.4)$$

где H – величина, называемая энтальпией и равная сумме U и pV ;

$$\delta Q_V = dU + pdV = dU. \quad (4.5)$$

Таким образом, из первого закона термодинамики применительно к химическим процессам следует основной закон термохимии, *закон Гесса: тепловой эффект химической реакции определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от промежуточных стадий реакции*. Сам этот закон был сформулирован в 1840 г. (до первого закона термодинамики) и установлен опытным путем.

4.4. Термохимические расчеты

Практическое значение закона Гесса состоит, прежде всего, в том, что с его помощью можно вычислить неизвестную теплоту процесса, а не определять ее экспериментально. Это особенно важно для тех процессов, которые «в чистом виде», т. е. без побочных процессов, провести нельзя, что делает невозможным непосредственное измерение их теплот. Более того, применение закона Гесса позволяет определить теплоты даже гипотетических процессов, в принципе не реализуемых на практике, величины которых часто полезны для практики.

Так, из закона Гесса следует, что тепловой эффект процесса равен алгебраической сумме энтальпий (при $p=\text{const}$) или внутренних энергий (при $V=\text{const}$) реагентов:

$$Q_p = \Delta H = \sum v_i H_i - \sum v_j H_j \quad (4.6a)$$

$$Q_V = \Delta U = \sum v_i U_i - \sum v_j U_j, \quad (4.6b)$$

где индексы i и j относятся соответственно к продуктам и исходным веществам, а v – стехиометрические коэффициенты при веществах. Однако абсолютные значения внутренних энергий и энтальпий веществ неизвестны. Расчет тепловых эффектов химических реакций становится возможным, если вместо абсолютных значений использовать величины тепловых эффектов образования веществ. *Тепловым эффектом образования называется тепловой эффект процесса получения одного моля данного вещества из соответствующих количеств простых веществ, находящихся в устойчивых модификациях.* Можно показать, что

$$Q_p = \Delta H = \sum v_i H_i - \sum v_j H_j = \sum v_i \Delta H_{\text{обр},i} - \sum v_j \Delta H_{\text{обр},j} \quad (4.7a)$$

$$Q_V = \Delta U = \sum v_i U_i - \sum v_j U_j = \sum v_i \Delta U_{\text{обр},i} - \sum v_j \Delta U_{\text{обр},j}, \quad (4.7b)$$

где $\Delta H_{\text{обр}}$ и $\Delta U_{\text{обр}}$ – соответственно энтальпии или внутренние энергии образования веществ.

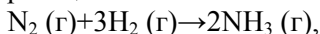
В соответствии с определением, энтальпия образования NaHCO_3 будет равна изменению энтальпии в результате реакции

$$\text{Na (тв)} + 1/2\text{H}_2 (\text{г}) + \text{C (графит)} + 3/2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{NaHCO}_3 (\text{тв}).$$

Эта реакция является неосуществимой и экспериментально определить ее теплоту, в принципе, невозможно, однако она может быть вычислена с использованием закона Гесса по теплотам других реально протекающих реакций с участием этих веществ³.

Поскольку теплоты образования зависят от различных факторов, в справочниках приводят значения этих величин, соответствующие стандартным условиям. К ним относятся давление 1 атм, температура 298,15 К и концентрация 1 моль/л. Для обозначения стандартных величин вводят верхний индекс «°» и нижний индекс «298», например, стандартная энтальпия образования обозначается как ΔH°_{298} . Расчет теплот образования в нестандартных условиях в данном курсе не рассматривается.

Пример 4.4.1. С использованием справочных данных рассчитайте тепловой эффект реакции



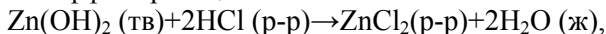
протекающей в стандартных условиях.

Решение:

$$\Delta H^\circ_{298} = 2\Delta H^\circ_{\text{обр},298}(\text{NH}_3(\text{г})) - \Delta H^\circ_{\text{обр},298}(\text{N}_2(\text{г})) - 3\Delta H^\circ_{\text{обр},298}(\text{H}_2(\text{г})) = 2 \cdot (-45,94) - 0 - 3 \cdot 0 = -91,88 \text{ кДж}.$$

Так как значения теплового эффекта получены в термодинамической системе, знак «-» указывает на то, что тепло в результате реакции выделяется, т. е. реакция является экзотермической.

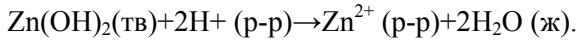
Пример 4.4.2. С использованием справочных данных рассчитайте тепловой эффект реакции



протекающей в стандартных условиях.

Решение. В водных растворах вещества, относящиеся к сильным электролитам, полностью диссоциируют на ионы. Сумма энергий катиона и аниона в водном растворе не равна энергии индивидуального вещества, образованного из этих ионов, поэтому прежде чем рассчитывать тепловой эффект реакции, протекающей в водном растворе, необходимо записать ее уравнение в ионном виде:

³ Расчет энтальпий образования веществ по величинам теплот реально протекающих процессов выходит за рамки данного курса.



Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) + 2\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - \\ &- \Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{тв})) - 2\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{H}^+) = \\ &= -153,64 + 2 \cdot (-285,83) - (-645,43) - 2 \cdot 0 = -79,87 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Аналогично примеру 4.4.1 данная реакция протекает с выделением тепла, т. е. является экзотермической.

4.5. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики запрещает протекание процессов, сопровождающихся возникновением энергии из ничего или исчезновением энергии. Однако выполнение первого закона еще не означает, что соответствующий процесс будет самопроизвольно протекать в реальных условиях. Ответ на вопрос о том, какие из удовлетворяющих первому закону процессов могут протекать самопроизвольно, дает второй закон термодинамики.

Исторически второй закон термодинамики первоначально был сформулирован применительно к работе тепловых машин, в которых осуществляется циклический процесс превращения теплоты в работу. Так, в соответствии с постулатом Клаузиуса, *теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему*.

Для математической формулировки второго закона необходимо было найти такую функцию состояния, изменение которой для самопроизвольных и несамопроизвольных процессов имело бы различное значение, и которая представляла бы собой комбинацию теплоты (Q) и температуры (T), т. е. величин, фигурирующих в постулате Клаузиуса. Такая функция была введена в 1865 г. и названа энтропией (S):

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (4.8)$$

где $Q_{\text{обр}}$ – теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в результате перехода системы из начального состояния в конечное при условии, что процесс является обратимым.

В изолированной системе⁴ самопроизвольно протекают только те процессы, в которых энтропия системы увеличивается:

$$dS > 0. \quad (4.9)$$

Если система не является изолированной, то по изменению энтропии в ней судить о возможности процесса нельзя. В этом случае следует подсчитывать изменение энтропии не только в самой системе, но и в других системах, обменивающихся с ней энергией. Если суммарное изменение энтропии окажется положительным, то соответствующий процесс возможен. То есть, включение в рассмотрение всех систем, принимающих участие в теплообмене, позволяет анализировать любые системы с использованием величин энтропии.

4.6. Энтропия и третий закон термодинамики. Физический смысл энтропии

Статистическая термодинамика связывает величину энтропии с термодинамической вероятностью, т. е. с числом микросостояний (w), которыми может быть осуществлено данное макросостояние системы:

$$S = R \ln w. \quad (4.10)$$

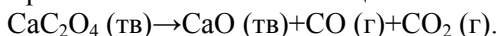
Чем большим числом микросостояний может быть задано данное состояние, тем большей неупорядоченностью оно характеризуется. Таким образом, энтропию можно трактовать как меру неупорядоченности системы.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютные значения. Эта возможность вытекает из постулата Планка, сформулированного в 1911 г. и называемого третьим законом термодинамики: *энтропия идеального кристалла при температуре 0 К равна нулю*. В этом случае все атомы занимают положения в узлах кристаллической решетки, что соответствует минимуму энергии, причем это состояние является единственным, а, следовательно, $w=1$ и $S=0$.

⁴ Изолированными называются системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Энтропия реальных кристаллов индивидуальных веществ даже при 0 К не равна нулю, но и для них она крайне мала, поэтому можно, не внося существенной ошибки, определять абсолютные значения энтропии, используя уравнение (4.8), по величинам приведенных теплот переходов веществ из состояния реального кристалла при температуре, стремящейся к 0 К, в данное состояние.

Из уравнения (4.10) следует, что энтропия системы будет увеличиваться с ростом температуры. При прочих равных условиях она возрастает при переходе от твердого состояния, в котором реализуется дальний порядок, к жидкому, имеющему ближний порядок, и тем более к газообразному. Так как энтропия газов значительно превосходит энтропию жидких и твердых тел, при реакциях, сопровождающихся увеличением числа молей газообразных веществ, энтропия увеличивается. Примером такой реакции является термическое разложение оксалата кальция:



Среди твердых веществ наибольшей энтропией характеризуются вещества с наименьшей твердостью, так как у них вследствие низкого межатомного взаимодействия концентрация дефектов кристаллов оказывается наибольшей.

Расчет изменения энтропии в результате химической реакции проводят, используя приведенные в справочниках абсолютные значения энтропий реагирующих веществ:

$$\Delta S = \sum v_i S_i - \sum v_j S_j . \quad (4.11)$$

Так же как и в случае энтальпии, при расчете изменения энтропии в реакциях, протекающих в водных растворах, предварительно следует записать уравнение в ионном виде и использовать для расчета энтропии соответствующих ионов.

4.7. Энергия Гиббса

В принципе, вопрос о возможности протекания процесса в любой системе можно решить, используя в качестве критерия величину энтропии, однако при этом нужно рассмотреть изменения во всех энергетически взаимодействующих системах. Безусловно, удобнее было бы найти функцию, позволяющую исключить из рассмотрения те системы, роль которых сводится только к участию в

теплообмене. Это возможно, если объединить уравнения первого и второго закона термодинамики, выразив теплоту обратимого процесса в законе сохранения энергии через энтропию:

$$TdS = dU + pdV + \delta A'_{\text{обр}}. \quad (4.12)$$

Если наложить ограничения, что система находится в изобарно-изотермических условиях и не совершает полезной работы, то процесс в ней возможен при условии, что

$$d(U + pV - TS) = d(H - TS) < 0.$$

Величина $(H - TS)$ называется *энергией Гиббса* и обозначается буквой G . Таким образом, *в изобарно-изотермических условиях для систем, не совершающих полезной работы, возможно самопроизвольное протекание тех процессов, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса:*

$$dG < 0. \quad (4.13)$$

Как правило, перечисленные ограничения имеют место при проведении химических реакций, анализ возможности протекания которых проводят по знаку ΔG^5 . Так, при $\Delta G < 0$ идет прямая реакция, при $\Delta G > 0$ – обратная, а при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии.

Если процесс совершается самопроизвольно, то в результате высвобождения при его протекании энергии система может совершать работу. В изобарно-изотермических условиях максимальная полезная работа, которая может быть совершена при переходе системы из начального в конечное состояние, с точностью до знака совпадает с величиной ΔG :

$$\Delta G_{p,T} = -A'_{\text{обр}} = -A_{\text{max}}. \quad (4.14)$$

Вследствие этого энергию Гиббса называют также свободной энергией, т. е. такой энергией, которая, в отличие от связанной, может быть превращена в работу.

Энергия Гиббса включает энтальпию, абсолютное значение которой неизвестно, поэтому абсолютное значение энергии Гиббса определить нельзя. В справочниках обычно приводят стандартные значения $\Delta G^{\circ}_{\text{обр},298}$, т. е. *изменение энергии Гиббса при образовании*

⁵ Системы, находящиеся в условиях, отличных от перечисленных выше, анализируют, используя другие функции, рассмотрение которых выходит за рамки данного курса.

1 моля вещества (простого, сложного и ионов в водных растворах) из соответствующих количеств простых веществ, находящихся в устойчивых модификациях при давлении 1 атм и температуре 298,15 К. Для устойчивых модификаций простых веществ при стандартных условиях эта величина (так же как и энтальпия образования) равна нулю.

Рассчитать изменение энергии Гиббса в результате химической реакции можно либо по энергиям Гиббса образования реагирующих веществ, либо по соответствующим изменениям энтальпии и энтропии:

$$\Delta G = \sum v_i \Delta G_{\text{обр},i} - \sum v_j \Delta G_{\text{обр},j} \quad (4.15)$$

или

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.16)$$

По знаку величины изменения энергии Гиббса, рассчитанной по справочным данным, можно судить о возможности протекания реакции только в стандартных условиях. При отклонении концентрации, температуры или давления от стандартных значений величина ΔG изменится. Однако в большинстве случаев изменение ΔG под влиянием перечисленных факторов не превышает 40 кДж/моль. Таким образом, если величина изменения энергии Гиббса в стандартных условиях ($\Delta G_{\text{обр},298}^\circ$) превышает +40 кДж/моль, то и в нестандартных условиях эта величина обязательно будет положительной, а значит протекание такой реакции в прямом направлении невозможно ни при каких условиях. Аналогично, если $\Delta G_{\text{обр},298}^\circ < -40$ кДж/моль, такая реакция возможна в любых условиях. Наконец, если $\Delta G_{\text{обр},298}^\circ$ попадает в интервал от -40 до +40 кДж/моль, то, изменив условия, можно добиться протекания реакции как в прямом, так и в обратном направлении. Такие реакции называются *обратимыми*.

4.8. Примеры расчета изменения энергии Гиббса в химических реакциях

Пример 4.8.1. Определите изменение энергии Гиббса в реакции $\text{Zn(OH)}_2 (\text{тв}) + 2\text{HCl} (\text{р-р}) \rightarrow \text{ZnCl}_2 (\text{р-р}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ и сделайте вывод о возможности ее протекания.

Решение. Так как реакция протекает в водном растворе, прежде чем определять ΔG_{298}° , следует написать уравнение реакции в ионо-молекулярном виде (см. пример 4.4.2). ΔG_{298}° для реакции можно определить двумя способами.

Способ 1

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^\circ &= \Delta G_{\text{обр},298}^\circ (\text{Zn}^{2+}) + 2\Delta G_{\text{обр},298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{ж})) - \\ &- \Delta G_{\text{обр},298}^\circ (\text{Zn(OH)}_2 (\text{тв})) - 2\Delta G_{\text{обр},298}^\circ (\text{H}^+) = \\ &= -147,16 + 2 \cdot (-237,23) - (-555,92) - 2 \cdot 0 = -65,7 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Способ 2

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298\Delta S_{298}^\circ, \\ \Delta H_{298}^\circ &= -79,87 \text{ кДж} \quad (\text{см. пример 4.4.2}), \\ \Delta S_{298}^\circ &= S_{298}^\circ (\text{Zn}^{2+}) + 2S_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{ж})) - S_{298}^\circ (\text{Zn(OH)}_2 (\text{тв})) - 2S_{298}^\circ (\text{H}^+) = \\ &= -110,62 + 2 \cdot 69,95 - 76,99 - 2 \cdot 0 = -47,71 \text{ Дж/К}, \\ \Delta G_{298}^\circ &= -79,87 - 298(-47,71 \cdot 10^{-3}) = -65,7 \text{ кДж} .^6 \\ \Delta G_{298}^\circ &= -65,7 < -40 \text{ кДж}, \text{ следовательно, реакция при любых условиях, в которых существуют данные вещества, протекает в прямом направлении.}\end{aligned}$$

Пример 4.8.2. Определите изменение энергии Гиббса в реакции $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{г})$ при стандартной температуре и при температуре 1000 °С и сделайте вывод о возможности ее протекания.

Решение. При стандартной температуре

⁶ Так как приведенная в справочнике величина ΔH имеет размерность кДж/моль, а ΔS – Дж/моль·К, перед вычислением ΔG следует привести их к одной системе единиц, например, уменьшить величину ΔS в 1000 раз.

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298\Delta S_{298}^{\circ},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -91,88 \text{ кДж (см. пример 4.4.1),}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= 2S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3(\text{г})) - S_{298}^{\circ}(\text{N}_2(\text{г})) - 3S_{298}^{\circ}(\text{H}_2(\text{г})) = \\ &= 2 \cdot 192,66 - 191,50 - 3 \cdot 130,52 = -197,74 \text{ Дж/К,} \end{aligned}$$

откуда $\Delta G_{298}^{\circ} = -91,88 - 298(-197,74 \cdot 10^{-3}) = -32,95 \text{ кДж}$ и, следовательно, в стандартных условиях возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Обычно для систем, в которых при изменении температуры фазовые переходы отсутствуют, изменения энтальпии и энтропии в химической реакции слабо зависят от температуры, поэтому при расчете изменения энергии Гиббса в нестандартных условиях можно использовать стандартные значения изменения энтропии и энтальпии. Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - (1000 + 273)\Delta S_{298}^{\circ} = \\ &= -91,88 - 1273(-197,74 \cdot 10^{-3}) = 159,84 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

следовательно, при температуре 1000 °С возможно самопроизвольное протекание реакции в обратном направлении.

Пример 4.8.3. Рассчитайте температуру разложения карбоната кальция.

Решение. Карбонат кальция подвергается термическому разложению в соответствии с уравнением



В зависимости от температуры этот процесс может идти как в прямом, так и в обратном направлении. Температурой разложения называется та температура, при которой исходные вещества и продукты будут находиться в равновесии, т. е. температура, при которой $\Delta G_T^{\circ} = 0$.

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ},$$

$$\text{откуда } \Delta G_T^{\circ} = 0 \text{ при } T \approx \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}}.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{CaO(тв)}) + \Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г})) - \\ &- \Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}(\text{CaCO}_3(\text{тв})) = \\ &= -635,09 - 393,51 - (-1206,83) = 178,23 \text{ кДж.} \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ}(\text{CaO(тв)}) + S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г})) - S_{298}^{\circ}(\text{CaCO}_3(\text{тв})) = \\ &= 38,07 + 213,66 - 91,71 = 159,96 \text{ Дж/К,} \\ \text{следовательно, } T &\approx \frac{178,23}{159,96 \cdot 10^{-3}} = 1114 \text{ К} = 841 \text{ }^{\circ}\text{C.} \end{aligned}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте первый закон термодинамики.
2. Сформулируйте закон Гесса.
3. Что называется тепловым эффектом процесса?
4. Что такое теплота образования вещества?
5. Какие условия называются стандартными?
6. Какие знаки имеет теплота экзо- и эндотермической реакции в термодинамической системе?
7. Сформулируйте второй закон термодинамики.
8. Какие процессы протекают самопроизвольно в изолированных системах?
9. Каков физический смысл энтропии? От каких факторов зависит ее величина?
10. Что является критерием возможности протекания процесса в изобарно-изотермических условиях?
11. Почему энергию Гиббса называют свободной энергией?
12. Как рассчитывают изменение энергии Гиббса в результате химической реакции?
13. Как рассчитывают температуру разложения вещества?

5. ХИМИЧЕСКИЕ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Для практической реализации химических превращений необходимы сведения о скоростях реакций, а также составе равновесных реакционных смесей.

5.1. Химическая кинетика

Все природные и технические химические процессы идут с той или иной скоростью. Скорость химической реакции (v) зависит от строения молекул реагирующих веществ, их концентрации, температуры, свойств среды, присутствия катализаторов, а также ряда других факторов. Зависимости скорости реакции от концентрации реагентов выражают с помощью *закона действующих масс (ЗДМ)*. Для реакции



ЗДМ в кинетике химических реакций записывают в виде:

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}, \quad (5.2)$$

где C – текущая концентрация соответствующего компонента; k – константа скорости реакции.

Показатели степени n_A , n_B , которые определяют по экспериментальным данным, могут принимать целые или дробные положительные значения, а также быть равными нулю. Они называются *частными порядками* реакции по компонентам А или В. *Общий порядок реакции* равен сумме частных порядков: $n = n_A + n_B$.

Порядок реакции является чисто эмпирической величиной. Следовательно, кинетическое уравнение для каждой химической реакции необходимо определять экспериментально. Его нельзя предсказать по виду химического уравнения. Это обусловлено тем, что чаще всего механизм реакции, зависящий от условий ее проведения, неизвестен. Исключение составляют элементарные, простые по механизму, реакции, протекающие в одну стадию. Для простой реакции частные порядки n_A и n_B совпадают со стехиометрическими коэффициентами v_A и v_B реакции, а ЗДМ записывается в форме

$$v = k C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}. \quad (5.3)$$

Уравнения скорости (5.2) и (5.3) позволяют вычислить концентрации исходных веществ или продуктов в любой момент времени, а также время, необходимое для определенной степени превращения реагентов.

Химическое превращение происходит тогда, когда возникают условия для перераспределения электронной плотности между столкнувшимися частицами. Этот процесс требует затраты энергии и протекает во времени. Мгновенных процессов в природе вообще не существует. Реакционно-способную систему можно охарактеризовать тремя последовательными состояниями:

начальное \rightarrow переходное \rightarrow конечное
(реагенты) (активированный комплекс) (продукты реакции)

Переходное состояние системы отвечает образованию *активированного комплекса*. В активированном комплексе как бы объединяются полуразрушенные молекулы исходных веществ и полуобразовавшиеся молекулы продуктов. Образование активированного комплекса требует затраты энергии. Вероятность того, что при столкновении двух молекул образуется активированный комплекс и произойдет реакция, зависит от энергии сталкивающихся частиц. Реагируют только те молекулы, энергия которых для этого достаточна. Такие молекулы называют *активными*. Энергию, необходимую для перехода веществ в состояние активированного комплекса, называют *энергией активации* (E_a). Однако для того чтобы началась перестройка связей, сталкивающиеся молекулы должны иметь не только достаточную энергию, но и определенную взаимную ориентацию. Зависимость скорости химической реакции от энергии активации и от взаимной ориентации выражается уравнением С. Аррениуса:

$$k = p \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5.4)$$

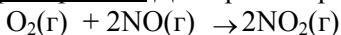
где p – стерический фактор или фактор вероятности; Z – общее число столкновений реагирующих частиц в 1 см^3 в секунду; A – предэкспоненциальный множитель или фактор частоты.

Энергетические барьеры ограничивают протекание реакций. Так, дерево, бумага и уголь способны окисляться и гореть в воздухе. Причина, по которой они не загораются сами собой в обычных условиях (при невысоких температурах), заключается в значительной энергии активации соответствующих реакций.

В зависимости от механизма все реакции можно разделить на элементарные, протекающие по простейшему одностадийному механизму, и сложные реакции.

Количество частиц, одновременно участвующих в одном элементарном акте химического превращения, называют **молекулярностью реакции**. Одностадийные реакции классифицируются как *мономолекулярные* (участвует только одна молекула), *бимолекулярные* (реакция осуществляется за счет столкновения двух молекул) и *тримолекулярные* (реакция осуществляется за счет одновременного столкновения трех молекул). Четырехмолекулярные (и более) реакции неизвестны, так как вероятность одновременного столкновения такого количества молекул, приводящего к химическому превращению, ничтожна.

Пример 5.1.1. Для простой реакции



определите, используя ЗДМ, во сколько раз изменится скорость реакции при сжатии смеси в два раза. Укажите молекулярность, частные и общий порядки реакции.

Решение. Запишем выражение для скорости реакции согласно (5.3):

$$v_1 = kC_{\text{O}_2} C_{\text{NO}}^2,$$

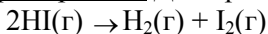
где C_{O_2} , C_{NO} – исходные молярные концентрации компонентов. При сжатии смеси в 2 раза концентрация всех компонентов увеличится в два раза и

$$v_2 = kC_{\text{O}_2} C_{\text{NO}}^2 = k(2C_{\text{O}_2})(2C_{\text{NO}})^2 = 8kC_{\text{O}_2} C_{\text{NO}}^2 = 8v_1,$$

т.е. скорость реакции увеличится в 8 раз.

Молекулярность и общий порядок этой реакции равны трем, а частные порядки: $n_{\text{O}_2} = 1$ и $n_{\text{NO}} = 2$.

Пример 5.1.2. Для простой реакции



определите, во сколько раз изменится скорость реакции при уменьшении концентрации HI в три раза.

Решение. Выражение для скорости реакции согласно (5.3) будет иметь вид

$$v_1 = k C_{\text{HI}}^2.$$

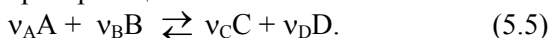
При уменьшении концентрации HI в три раза выражение для скорости реакции будет иметь вид

$$v_2 = k (1/3 C_{HI})^2 = v_1 / 9,$$

и скорость реакции уменьшится в 9 раз. Молекулярность и общий порядок этой реакции равны двум.

5.2. Химическое равновесие

Для обратимых реакций характерно состояние *химического равновесия*. В состоянии равновесия скорость образования продуктов реакции равна скорости образования исходных реагентов. Рассмотрим реакцию:



При записи обратимых реакций вместо знака равенства часто пользуются противоположно направленными стрелками. Для скоростей прямой и обратной реакций можно записать выражения:

$$v_1 = k_1 C_A^{v_A} C_B^{v_B}, \quad (5.6)$$

$$v_2 = k_2 C_C^{v_C} C_D^{v_D}, \quad (5.7)$$

где C – текущая концентрация соответствующего компонента.

В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются. Поэтому такое равновесие называется подвижным или динамическим. Действие обеих реакций взаимно компенсируется. Следовательно, в реагирующей смеси не происходит видимых изменений: концентрации всех веществ (как исходных, так и образующихся) остаются строго постоянными. Концентрации, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными. Обычно они обозначаются формулами реагирующих веществ, заключенными в квадратные скобки.

Поскольку при равновесии $v_1 = v_2$, то

$$k_1 [A]^{v_A} [B]^{v_B} = k_2 [C]^{v_C} [D]^{v_D}, \quad (5.8)$$

где $[A], [B], [C], [D]$ – **равновесные** концентрации веществ.

Следовательно,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} = K_C. \quad (5.9)$$

Величина K_C называется концентрационной константой равновесия, поскольку в выражение (5.9) входят равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако при повышении концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов идеальных систем. Эти отклонения обусловлены различного рода взаимодействиями между частицами растворенного вещества, а также растворенного вещества и растворителя. Учет влияния на свойства растворов этих взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств растворов все общие закономерности, применяемые к идеальным растворам, но вместо концентрации компонентов использовать их активности. Для растворов неэлектролитов активность (a) связана с концентрацией следующим соотношением:

$$a = C\gamma, \quad (5.10)$$

где γ – коэффициент активности, который формально учитывает все виды взаимодействий частиц в данном растворе, приводящих к отклонению от свойств идеального раствора. Коэффициенты активности вычисляют по экспериментальным данным. При замене концентраций реагирующих веществ на соответствующие активности получим следующее выражение термодинамической константы равновесия:

$$K_a = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}.$$

Следует помнить, что значения K_a и K_C , как правило, не равны, так как в общем случае концентрации не равны активностям. Только для предельно разбавленных растворов $K_a = K_C$, поскольку в этом случае коэффициенты активности равны единице и активность вещества равна его концентрации. Используя коэффициенты активности, нетрудно установить, что

$$K_a = K_C \cdot \frac{\gamma_C^{v_C} \cdot \gamma_D^{v_D}}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_B^{v_B}},$$

где $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C, \gamma_D$ – коэффициенты активности реагентов.

Константы, выраженные с использованием различных шкал концентраций и различными способами, не равны друг другу ($K_a \neq K_C \neq K_p$). Величина константы зависит от химической природы

компонентов системы и от температуры. Она может быть как больше 1 (равновесие смещено в сторону продуктов), так и меньше 1 (равновесие смещено в сторону исходных реагентов).

На состояние равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ – и внешнее давление. При изменении одного из этих параметров равновесие нарушается, и концентрация всех реагирующих веществ изменяется до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях концентраций. Подобный переход реакционной системы из одного состояния равновесия к другому называется смещением (или сдвигом) химического равновесия. Если при изменении условий увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия в сторону продуктов реакции. Если же увеличивается концентрация исходных веществ, то равновесие смещено в сторону их образования.

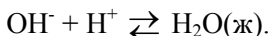
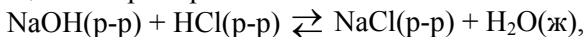
Под действием внешних факторов (концентрации, давления) равновесные активности компонентов системы могут меняться, однако их соотношение, т.е. константа равновесия, всегда остается постоянной при постоянной температуре.

Гомогенные процессы. Например, константу равновесия гомогенной реакции, протекающей в газовой фазе, можно выразить аналогично (5.9), заменив концентрации на парциальные давления (p_i):

$$K_p = \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}},$$

где K_p – константа равновесия, выраженная через парциальные давления.

Константу равновесия для гомогенной реакции, протекающей в растворе, выражают, используя ионно-молекулярные уравнения реакции. Например:

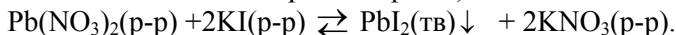


Если раствор разбавленный, то состояние растворителя ($\text{H}_2\text{O}(ж)$) можно принять за состояние чистого вещества. Тогда $a_{\text{H}_2\text{O}(ж)} = 1$, и

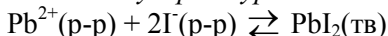
$$K_a = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} = \frac{1}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} = \frac{1}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_B},$$

где $K_B = [\text{OH}^-] [\text{H}^+]$ – ионное произведение воды.

Гетерогенные процессы. Рассмотрим гетерогенную реакцию (компоненты находятся в разных фазах):



Ионно-молекулярное уравнение этой реакции имеет вид:



и константа равновесия

$$K_C = \frac{[\text{PbI}_2(\text{тв})]}{[\text{Pb}^{2+}(\text{p-p})] \cdot [\text{I}^-(\text{p-p})]^2}.$$

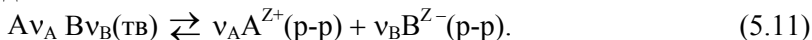
Числитель дроби – концентрация твердой соли – представляет собой постоянную величину, которая вводится в константу K_C при $T = \text{const}$.

Тогда выражение для K_C принимает вид:

$$K_C = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2} = \frac{1}{\text{ПР}(\text{PbI}_2)},$$

где $\text{ПР}(\text{PbI}_2)$ – произведение растворимости PbI_2 .

Одним из видов гетерогенных процессов является растворение малорастворимых соединений. При растворении такого вещества в воде основная его часть остается в виде осадка, а та небольшая часть вещества, которая переходит в раствор, полностью диссоциирует на соответствующие ионы. Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого соединения устанавливается гетерогенное равновесие между ионами в растворе и нерастворившимся осадком:



*Это равновесие характеризуется константой равновесия, называемой **произведением растворимости** (ПР).*

$$[\text{A}^{Z^+}]^{\nu_A} \cdot [\text{B}^{Z^-}]^{\nu_B} = \text{ПР}, \quad (5.12)$$

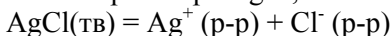
где $[\text{A}^{Z^+}]$ и $[\text{B}^{Z^-}]$ – равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения.

Если в растворе создать такие концентрации ионов, что их произведение в соответствующих степенях окажется больше ПР, то из

раствора выделится осадок малорастворимого вещества, образованного этими ионами. Условие образования осадка: $PK_{\text{эсп.}} > PR$. Таким образом, по величине PR можно оценить, будет ли образовываться в данной системе осадок, а также определить растворимость вещества. **Растворимость** (S , моль/л) – концентрация вещества в его насыщенном растворе (при $T = \text{const}$). Величина PR может быть выражена через растворимость (S) и, соответственно, по PR можно рассчитать растворимость вещества.

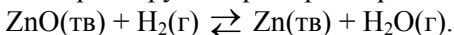
Пример 5.2.1. Определите растворимость $AgCl$ по известному значению $PR(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Уравнение гетерогенного равновесия, которое устанавливается в растворе $AgCl$, имеет вид:



Равновесные концентрации ионов $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ равны S , и выражение для PR имеет вид $PR_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = S^2$, а растворимость $AgCl$ при $T=298$ °С равна $S=1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Рассмотрим другой пример гетерогенного процесса:



Запишем для этой реакции константу равновесия:

$$K_a = \frac{a_{Zn(\text{тв})} \cdot a_{H_2O(\text{г})}}{a_{ZnO(\text{тв})} \cdot a_{H_2(\text{г})}}.$$

Учитывая, что активности $ZnO(\text{тв})$ и $Zn(\text{тв})$ равны единице, получим:

$$K_a = \frac{a_{H_2O(\text{г})}}{a_{H_2(\text{г})}},$$

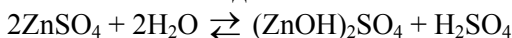
где $a_{H_2(\text{г})}$, $a_{H_2O(\text{г})}$ – активность газообразного водорода и воды соответственно.

По величине константы равновесия обратимого процесса можно судить о направлении реакции, степени превращения исходных веществ в продукты и о соотношении их концентраций.

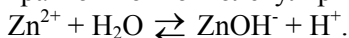
5.3. Равновесие гидролиза солей

Гидролиз – реакция обмена между водой и солью с образованием слабого электролита. Обычно в результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , придающих раствору кислотные или щелочные свойства. При растворении в воде солей слабого основания и сильной кислоты ($ZnSO_4$), сильного основания и слабой кислоты (KCN), а также слабого основания и слабой кислоты (CH_3COONH_4) в системе будут протекать обратимые равновесные процессы и образовываться некоторые количества или слабых кислот, или слабых оснований.

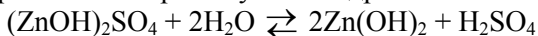
1. Рассмотрим гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой: $ZnSO_4$. Уравнение первой ступени гидролиза этой соли имеет вид



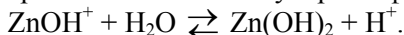
или в краткой ионно-молекулярной форме:



Уравнение второй ступени гидролиза этой соли имеет вид

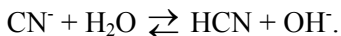
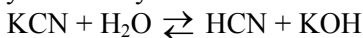


или в краткой ионно-молекулярной форме:



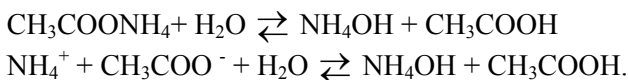
Как видно из уравнения реакции, часть ионов OH^- связывается катионом многовалентного металла в слабодиссоциирующее соединение. Поэтому концентрация ионов H^+ в системе выше, чем ионов OH^- . В результате этого раствор становится кислым ($pH < 7$).

2. Рассмотрим гидролиз соли KCN , образованной сильным основанием и слабой кислотой. Гидролиз соли обуславливают ионы CN^- , связывая ионы H^+ в слабодиссоциирующее соединение – синильную кислоту HCN :



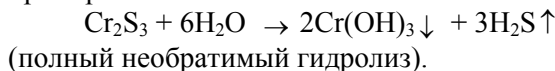
В результате концентрация ионов OH^- в растворе будет превышать концентрацию ионов H^+ и раствор станет щелочным ($pH > 7$).

3. Рассмотрим гидролиз соли CH_3COONH_4 . Гидролиз обуславливают ионы NH_4^+ (слабого основания) и ионы CH_3COO^- (слабой кислоты):



В результате реакции образуются слабое основание NH_4OH и слабая кислота CH_3COOH , поэтому равновесие смещено в сторону продуктов реакции. Реакция среды в подобных случаях зависит от соотношения констант диссоциации кислоты ($K_{\text{Дк}}$) и основания ($K_{\text{Дб}}$). Поскольку в рассматриваемом примере константы диссоциации CH_3COOH и NH_4OH , образующихся в результате гидролиза, примерно равны, то реакция раствора соли будет нейтральной ($\text{pH} = 7$).

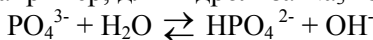
Гидролиз некоторых солей может протекать необратимо в том случае, когда продукты реакции выводятся из среды реакции. Например:



В случае, когда соль образована сильным основанием и сильной кислотой, например NaCl , в растворе единственным слабым электролитом является вода и ионы соли в реакции гидролиза не участвуют: соль просто диссоциирует полностью и реакция среды остается нейтральной.

Основными характеристиками, определяющими глубину протекания гидролиза, является степень гидролиза (h) и константа гидролиза (K_{Γ}).

Например, для гидролиза Na_3PO_4 по I ступени



степень гидролиза представляет собой отношение концентраций гидролизованной соли (C) к исходной концентрации соли в растворе (C_0):

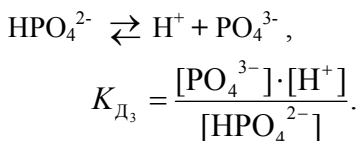
$$h = C/C_0 = C_{\text{OH}^-} / C_0,$$

а константа гидролиза – отношение равновесных концентраций компонентов

$$K_{\Gamma_1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}.$$

Константу гидролиза соли можно рассчитать через константу ионного произведения воды ($K_{\text{В}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14}$) и константу диссоциации продукта гидролиза – слабого электролита.

Продуктом гидролиза Na_3PO_4 по первой ступени является слабодиссоциирующий анион HPO_4^{2-} . Его диссоциация характеризуется константой диссоциации H_3PO_4 по III ступени ($K_{\text{Д}_3}$):

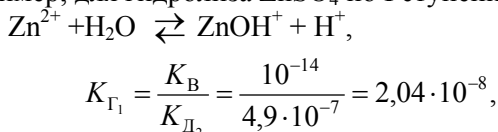


Заменяв $[\text{OH}^-] = K_{\text{В}} / [\text{H}^+]$ и подставив $K_{\text{Д}_3}$ в выражение для константы гидролиза Na_3PO_4 , получим формулу для расчета K_{Γ_1} :

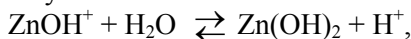
$$K_{\Gamma_1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot K_{\text{В}}}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д}_3}}.$$

Аналогичным образом можно получить выражения для расчета константы гидролиза любой соли по любой ступени.

Например, для гидролиза ZnSO_4 по I ступени:



а по второй ступени:



$$K_{\Gamma_2} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д}_1}} = \frac{10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-5}} = 8,3 \cdot 10^{-10},$$

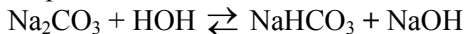
где $K_{\text{Д}_1}$ и $K_{\text{Д}_2}$ – константы диссоциации основания Zn(OH)_2 по первой и второй ступеням.

Таким образом, для ZnSO_4 константа гидролиза по первой ступени больше константы гидролиза по второй ступени. Такое соотношение ступенчатых констант ($K_{\Gamma_1} > K_{\Gamma_2}$) справедливо для любых гидролизующихся солей.

Взаимосвязь константы гидролиза и степени гидролиза выражается законом Оствальда:

$$h = \sqrt{K_{\Gamma}/C_0}.$$

Согласно принципу Ле Шателье степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора (увеличением концентрации воды). Например, при 25 °С для реакции



при концентрации соли 0,1 М степень гидролиза равна 2,7 %, а при концентрации 0,001 М – уже 34 %. Степень гидролиза также возрастает с повышением температуры.

Результаты многочисленных исследований показывают, что при нормальных условиях процесс гидролиза представляет собой обратимый равновесный процесс. По этой причине при нормальных условиях гидролиз солей одно-, двух- и трехвалентных металлов протекает, в основном, по первой ступени, четырехвалентных – по второй ступени, а шестивалентных – по четвертой. Изменяя такие параметры, как температура, давление, концентрация компонентов, можно в достаточно широких пределах воздействовать на глубину протекания процесса гидролиза. В соответствии с законом действия масс процесс гидролиза можно сместить в любом направлении (усилить, подавить) под воздействием внешних факторов (p , T , C и т.д.).

5.4. Комплексные соединения

Комплексным соединением называется вещество, в узлах кристаллической решетки которого находятся сложные частицы, построенные путем координации вокруг одного центрального атома (комплексообразователя) нескольких ионов или молекул (лигандов). Эти сложные частицы способны существовать при переходе вещества в расплавленное или растворенное состояние.

Связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму (см. разд. 2.2). Комплексообразователь, имеющий достаточное число вакантных орбиталей, является *акцептором*, а *донором* – лиганды, имеющие неподеленные пары электронов.

Типичными комплексообразователями являются ионы d- и f-элементов: Ag^+ , Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} , La^{3+} , Eu^{2+} , Th^{4+} , U^{4+} и т.д.

Лигандами могут служить анионы: F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ и др., а также молекулы: NH_3 , H_2O , CO и т.д.

Центральный атом вместе с координированными лигандами составляют внутреннюю координационную сферу, т.е. собственно комплекс. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и лигандов. Кроме того, выделяют внешнюю координационную сферу, образованную ионами, компенсирующими заряд комплекса. Ионы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом в основном силами электростатического взаимодействия.

При записи формулы координационного соединения внутреннюю сферу обычно выделяют квадратными скобками.

В зависимости от заряда различают катионные $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^{2+}$, анионные $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и нейтральные комплексы $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, $[Ni(CO_4)]$ (комплексное соединение не имеет внешней сферы).

Число донорных атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным атомом, называют *координационным числом* (КЧ).

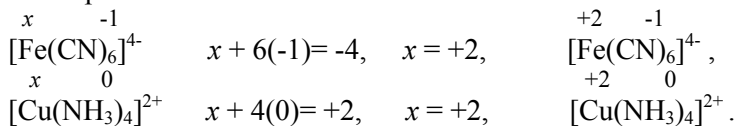
Пример 5.4.1. Определите основные структурные элементы (внутреннюю и внешнюю координационные сферы, центральный атом-комплексообразователь, лиганды), а также координационное число в комплексном соединении $[Co(H_2O)_6]Cl_3$.

Решение. Co^{3+} – центральный атом-комплексообразователь, H_2O – лиганды. Здесь H_2O – монодентатный лиганд (во внутренней координационной сфере занимает одно место). В комплексах с монодентатными лигандами КЧ комплексообразователя совпадает с числом лигандов. Следовательно, КЧ=6, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ – внутренняя сфера, а Cl^- – образуют внешнюю координационную сферу.

Пример 5.4.2. Определите заряды комплексных ионов и степени окисления комплексообразователей в следующих соединениях: $Na_4[Fe(CN)_6]$; $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$.

Решение. Заряд комплексного иона равен суммарному заряду ионов внешней сферы, но имеет противоположный знак. Следовательно, заряды комплексных ионов в указанных соединениях равны соответственно 4- и 2+, поскольку Na^+ и NO_3^- однозарядны. За-

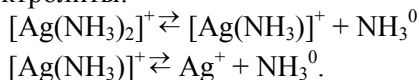
ряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексобразователя и лигандов. Зная заряды комплексов и лигандов (-1 для цианид-ионов, 0 для нейтральных молекул аммиака), а также число лигандов, можно определить степень окисления комплексобразователей:



Комплексные соединения, имеющие в своем составе внутреннюю и внешнюю сферы, диссоциируют в водных растворах практически полностью, т.е. являются сильными электролитами.



В то же время, комплексные ионы ступенчато диссоциируют как слабые электролиты:



Процессы диссоциации комплексных ионов могут быть количественно охарактеризованы константами равновесия, которые носят название ступенчатых констант нестойкости:

$$K_1 = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+][\text{NH}_3^0]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 4,7 \cdot 10^{-4},$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3^0]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]} = 1,25 \cdot 10^{-4}.$$

Произведение ступенчатых констант нестойкости равно *общей константе нестойкости* K_H :

$$K_1 \cdot K_2 = K_H = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3^0]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

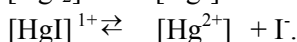
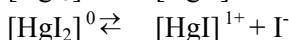
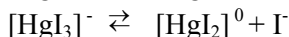
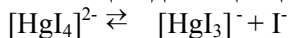
Константа нестойкости характеризует относительную устойчивость внутренней координационной сферы комплекса: *чем ниже значение константы нестойкости, тем прочнее, устойчивее комплексный ион.*

Пример 5.4.3. Напишите уравнения диссоциации комплексной соли $K_2[HgI_4]$ и составьте выражение общей константы нестойкости комплексного иона.

Решение. Комплексная соль $K_2[HgI_4]$ в водном растворе как сильный электролит диссоциирует на комплексный ион и ионы внешней сферы:



Комплексный ион диссоциирует ступенчато, как слабый электролит. Реакции диссоциации имеют следующий вид:

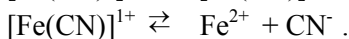
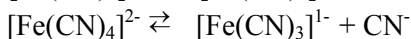


Общая константа нестойкости комплексного иона $[HgI_4]^{2-}$ определяется выражением:

$$K_H = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[[HgI_4]^{2-}]}.$$

Пример 5.4.4. Константа нестойкости комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ равна $K_H = 1.3 \cdot 10^{-37}$. Определите молярную концентрацию ионов комплексообразователя $[Fe^{2+}]$ и концентрацию лигандов $[CN^-]$ в растворе комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ с концентрацией 0.01 моль/л, если к ней добавили избыток KCN с концентрацией 1 моль/л.

Решение. Запишем уравнения реакций диссоциации комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$:



Запишем уравнение для общей константы нестойкости:

$$K_{\text{H}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Обозначим равновесную концентрацию ионов железа через $[\text{Fe}^{2+}] = x$. Равновесную концентрацию лигандов будет определять избыток соли KCN. Поскольку K_{H} представляет из себя малую величину и количеством лигандов, образующихся при диссоциации комплексного иона, можно пренебречь, т.е. $[\text{CN}^-]_{\text{равн}} \approx [\text{CN}^-]_{\text{исх}} \approx 1.0$ моль/л. Аналогично, равновесная концентрация недиссоциированных комплексных ионов близка к исходной. Тогда

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} = \frac{x \cdot 1^2}{0.01},$$

$$K_{\text{H}} = \frac{x}{0.01} = 1.3 \cdot 10^{-37},$$

тогда $x = [\text{Fe}^{2+}] = 1.3 \cdot 10^{-39}$.

Константа процесса, обратного диссоциации комплекса, т.е. процесса образования комплекса, называется *константой устойчивости* комплекса:

$$K_{\text{y}} = 1 / K_{\text{H}}.$$

Константа устойчивости и соответственно прочность комплекса зависит от природы лигандов, комплексообразователей и от значения координационного числа. При одинаковых лигандах прочность комплекса растет с увеличением заряда иона-комплексообразователя, например, в рядах $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}$, $\text{Y}^{3+} < \text{Ti}^{4+}$, а также с уменьшением размера ионов, например, в ряду $\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение следующим понятиям: скорость реакции, константа скорости, активированный комплекс, энергия активации.
2. Приведите примеры влияния различных факторов на скорость химической реакции.
3. Могут ли порядок реакции и ее молекулярность совпадать? Каков механизм таких реакций?
4. Какой вывод о скорости реакции (быстрая, медленная) можно сделать по величине энергии активации (в кДж/моль), если $E_a=0$; $E_a > 100$?
5. Сформулируйте условия химического равновесия.
6. Чем отличается концентрационная константа равновесия от термодинамической?
7. Какие факторы оказывают влияние на состояние равновесия и на константу равновесия?
8. В каком случае активность совпадает по величине с концентрацией?
9. Что такое растворимость? Определите значение растворимости PbI_2 при $T=298$ К через значение $PP_{PbI_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$.
10. Для реакции $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ запишите выражение константы равновесия и вычислите ее значение, если исходные концентрации H_2 и I_2 были равны 1 моль/л, а равновесная концентрация HI равна 0,5 моль/л.
11. В каких случаях при гидролизе образуются кислые и основные соли?
12. Каким образом изменяются h и K_T с разбавлением раствора соли и увеличением температуры?
13. Перечислите способы усиления и подавления гидролиза солей.
14. Чем отличаются комплексные соединения от соединений других классов?
15. Ионы каких металлов являются типичными комплексообразователями?
16. Определите заряды комплексных ионов и укажите среди них катионные, анионные и нейтральные: $[Ag(NH_3)_2]$, $[Zn(OH)_4]$, $[Cd(CN)_4]$, $[AuCl_4]$, $[Al(H_2O)_6]$, $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$.

6. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

6.1. Общие сведения

Дисперсными называют гетерогенные системы с сильно развитой поверхностью раздела фаз. Они образуются в результате распределения тонко раздробленного вещества (дисперсной фазы) в какой-либо непрерывной среде (дисперсионная среда).

В зависимости от размера (d) или степени дисперсности ($D = 1/d$) частиц дисперсной фазы эти системы условно можно разделить на две группы:

- 1) грубодисперсные – $d > 10^{-7}$ м;
- 2) тонкодисперсные (коллоидные системы) – $d = 10^{-7} \div 10^{-9}$ м.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название системы	Пример
Газ	Газ	Г/Г	–	–
Жидкость	Газ	Ж/Г	Аэрозоль	Туман, облака
Твердая	Газ	Т/Г	Аэрозоль	Дым, пыль
Газ	Жидкость	Г/Ж	Пена	Пена моющих средств
Жидкость	Жидкость	Ж/Ж	Эмульсия	Молоко, сливки
Твердая	Жидкость	Т/Ж	Золь, гель	Кофе, чай, желе, глина, ил
Газ	Твердая	Г/Т	Твердая пена	Пенопласт, микропористые резины, пемза
Жидкость	Твердая	Ж/Т	Твердые эмульсии	П/д камни: жемчуг, опал
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердый золь	Минералы, сплавы, драгоценные камни

Золь – коллоидная система с твердой сильно раздробленной дисперсной фазой и сплошной жидкой или твердой дисперсионной средой.

Гель – структурированные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. В гелях частицы дисперсной фазы за счет сил межмолекулярного взаимодействия (например, за счет водородных связей) образуют устойчивую пространственную сетку, которая содержит в своих ячейках дисперсионную среду. Гели представляют собой псевдотвердые (студенистые) системы, способные сохранять форму, обладающие упругостью и пластичностью.

Важнейшей отличительной особенностью дисперсных систем является большая площадь поверхности раздела фаз. Например, из кубика с ребром 1 см, имеющего общую поверхность 6 см^2 , при дроблении до коллоидного состояния (кубики с ребром 10^{-7} см) получаются частицы с общей поверхностью 6000 м^2 (0,6 га), поверхность возрастает в 10^7 раз.

Коллоидные системы характеризуются большой избыточной поверхностной энергией (энергия, сосредоточенная на поверхности вещества и избыточная по сравнению с энергией частиц, находящихся в объеме).

Адсорбция – это процесс концентрирования одного вещества на поверхности другого.

Процесс адсорбции играет важную роль в образовании коллоидных систем, так как коллоидные частицы, активно адсорбируя на своей поверхности молекулы, ионы окружающей дисперсионной среды, уменьшают избыток свободной энергии. В результате образуется система, обладающая определенным строением структурных частиц (мицелл) и достаточной устойчивостью.

Большая часть органических веществ, в молекулы которых одновременно входят и неполярная углеводородная цепь, и полярные группы (например, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др.), способны к молекулярной адсорбции. Эти вещества называются поверхностно-активными (ПАВ).

Полярная группа этих молекул обеспечивает средство молекулы к полярной фазе (например, к воде), так как между полярными группами более сильное межмолекулярное притяжение, а неполярная или менее полярная углеводородная цепь ориентируется в не-

полярной фазе. Таким образом, поверхностно-активные молекулы одновременно взаимодействуют с полярной и неполярной фазами.

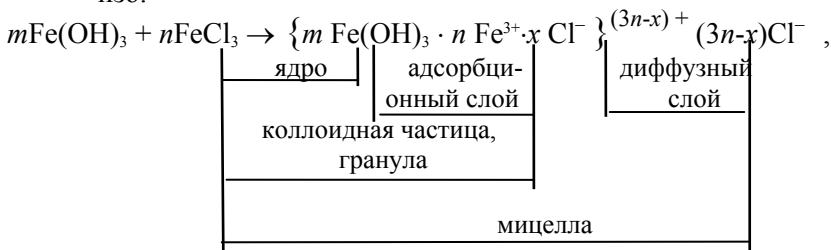
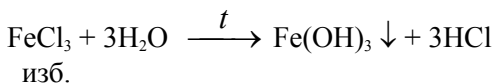
Адсорбируясь на поверхности раздела фаз, ПАВ снижают поверхностное натяжение, уменьшают энергию системы, повышая ее устойчивость.

6.2. Строение золей

Строение коллоидных систем рассмотрим на примере золей: распределения твердых частиц в жидкостях, например в воде (гидрозоли). Закономерности образования золей сформулированы Песковым и Фаянсом в виде следующего правила: “Ядро мицеллы адсорбирует на поверхности те ионы, которые входят в кристаллическую решетку ядра (или являются изоморфными им) и в растворе находятся в избытке”.

Изоморфизм – способность сходных по составу веществ образовывать смешанные кристаллы. Изоморфными являются ионы, имеющие одинаковые заряды и близкие размеры и способные замещать друг друга в кристаллической решетке с минимальным искажением ее.

Исследования, выполненные различными методами, показали, что образование золя можно схематически описать уравнениями следующих химических реакций:



где m , n и x – числа соответствующих структурных составляющих в мицелле. Как правило, они могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий, обычно $m > n$, а $n > x$.

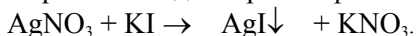
Так, в рассмотренном выше примере, ядро мицеллы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ адсорбирует на своей поверхности ионы дисперсионной среды (ио-

ны Fe^{3+}), которые в растворе находятся в избытке и способны до-
 строить кристаллическую решетку ядра. Заряженное ядро за счет
 кулоновских сил взаимодействует с частью противоионов Cl^- . В ре-
 зультате образуется адсорбционный слой. Ядро с ионами адсорб-
 ционного слоя называют гранулой. Гранула за счет кулоновских
 сил взаимодействует с оставшимися противоионами, составляю-
 щими диффузный слой, который подвижен из-за теплового движе-
 ния в растворе. Гранула и диффузный слой образуют мицеллу – ус-
 ловную структурную единицу коллоидной системы.

В мицелле на границе раздела адсорбционного и диффузного
 слоев возникает двойной электрический слой, обладающий опреде-
 ленным, так называемым, электрокинетическим или дзета-
 потенциалом.

Рассмотрим пример образования золя AgI из смесей раствора
 AgNO_3 , взятого в избытке, с раствором KI , а также раствора AgNO_3
 и избытка раствора KI . Образование золь может быть представле-
 но следующими химическими реакциями.

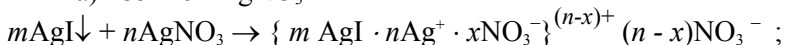
1. Образование дисперсной фазы:



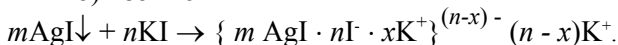
дисперсная
фаза

2. Адсорбция и образование мицеллы:

а) избыток AgNO_3



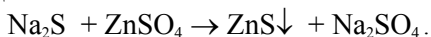
б) избыток KI



Таким образом, состав мицеллы и заряд гранулы зависят от то-
 го, какой электролит взят в избытке.

Пример 6.2.1. Золь сульфида цинка ZnS получен взаимодейст-
 вием 0,015 л 0,02 моль/л раствора Na_2S с 0,005 л 0,04 моль/л рас-
 твора ZnSO_4 . Определите знак заряда частицы полученного золя.
 Напишите формулу мицеллы.

Решение. При смешении растворов Na_2S и ZnSO_4 протекает ре-
 акция

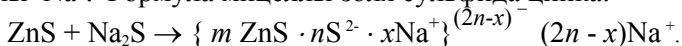


Определяем число молей Na_2S и ZnSO_4 , участвующих в реакции:

$$n_1 (\text{Na}_2\text{S}) = 0,02 \cdot 0,015 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль,}$$

$$n_2 (\text{ZnSO}_4) = 0,04 \cdot 0,005 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Расчет показывает, что в растворе избыток Na_2S , следовательно ядро золя ZnS будет адсорбировать ионы S^{2-} ; в результате частицы золя приобретают отрицательный заряд. Противоионами являются ионы Na^+ . Формула мицеллы золя сульфида цинка:



6.3. Методы получения коллоидных систем

Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Коллоидные системы получают главным образом диспергированием или конденсацией.

Диспергирование вещества до коллоидного состояния осуществляют химическим и механическим методами. К химическим методам диспергирования относится пептизация (процесс образования коллоидной системы растворением уже измельченного вещества). Пептизация рыхлых осадков происходит обычно при действии на них веществ (пептизаторов), которые способны адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц и таким путем сообщить им средство к дисперсионной среде. Пептизаторы являются стабилизаторами дисперсных систем и могут быть веществами как ионной (электролиты), так и молекулярной природы. Механическое диспергирование твердых веществ обычно проводят дроблением в коллоидных мельницах.

Конденсационный метод основан на образовании коллоидной системы за счет укрупнения мелких частиц (молекул, атомов или ионов) до размеров частиц $d = 10^{-7} \div 10^{-9}$ м. К физическим конденсационным способам относят: конденсацию паров в газовой фазе (образование тумана); конденсацию паров при их пропускании через охлажденную жидкость (образование эмульсий).

В химических методах используются реакции, в результате которых образуются труднорастворимые соединения. Например, реакции обмена, гидролиза, ОВР.

6.4. Свойства коллоидных систем

Устойчивость коллоидных систем проявляется как способность длительное время сохранять присущую им степень дисперсности. Различают кинетическую и агрегативную устойчивость.

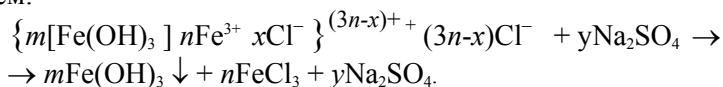
Кинетическая устойчивость проявляется как результат броуновского движения и состоит в том, что концентрация частиц одинакова по всему объему системы и при правильном хранении не меняется во времени.

Агрегативная устойчивость проявляется в том, что частицы дисперсной фазы в системе не укрупняются. Сохранение степени дисперсности обусловлено наличием одноименного заряда гранул, вызывающего их взаимное отталкивание. Агрегативная устойчивость, т.е. противодействие системы укрупнению частиц, во многом определяется наличием двойного электрического слоя.

Чем больше электрокинетический потенциал, тем больше агрегативная устойчивость коллоидных систем.

Разрушить коллоидный раствор можно, нарушив кинетическую или агрегативную устойчивость. Например, при действии сильного электролита уменьшается или исчезает совсем заряд на коллоидной частице. Потеря агрегативной устойчивости коллоидного раствора приводит к укрупнению частиц дисперсной фазы за счет слипания, т. е. к **коагуляции**. Коагуляция нарушает кинетическую устойчивость системы вследствие образования тяжелых частиц и приводит к образованию осадка. Направленное движение (оседание) частиц в поле гравитационных сил называется **седиментацией**.

Например, процесс разрушения золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ под действием раствора электролита Na_2SO_4 можно описать следующим уравнением:



Коагулирующим действием в электролите обладают не все его ионы, а только те, которые имеют заряд, противоположный заряду гранулы. Следовательно, для зольей с отрицательно заряженными гранулами коагулирующими ионами являются катионы, а для зольей с положительно заряженными гранулами – анионы.

Минимальное количество электролита, выраженное в молях, которое вызывает коагуляцию 1 л определенного золя, называется порогом коагуляции $C_{\text{пор}}$.

$C_{\text{пор}}$ зависит от природы коллоидной системы и электролита. В соответствии с правилом Дерягина – Ландау, порог коагуляции обратно пропорционален заряду коагулирующего иона в шестой степени:

$$C_{\text{пор}} = \frac{\text{const}}{z^6}.$$

Чем выше заряд коагулирующего иона, тем сильнее его коагулирующее действие (тем меньше порог коагуляции).

Вычисление порога коагуляции электролита с учетом его концентрации проводится по формуле:

$$C_{\text{пор}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_{\text{эл}} + V_{\text{золь}}},$$

где $C_{\text{эл}}$ – молярная концентрация электролита; $V_{\text{эл}}$ – объем электролита, вызывающий коагуляцию золя; $V_{\text{золь}}$ – объем золя.

Пример 6.4.1. В три колбы налито по 0,1 л золя гидроксида железа. Для коагуляции золя потребовалось добавить в первую колбу 0,015 л 1М раствора NH_4Cl , во вторую – 0,063 л 0,01М раствора Na_2SO_4 , в третью – 0,037 л 0,001 М раствора Na_3PO_4 . Вычислите порог коагуляции каждого электролита и определите знак заряда частиц золя.

Решение. Вычисляем порог коагуляции электролитов:

$$C_{\text{пор}}(\text{NaCl}) = \frac{1 \cdot 0,015 \cdot 1000}{0,1 + 0,01} = 136 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{пор}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0,001 \cdot 0,063 \cdot 1000}{0,1 + 0,063} = 3,9 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{пор}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{0,001 \cdot 0,037 \cdot 1000}{0,1 + 0,037} = 0,27 \text{ моль/л}.$$

Добавленные растворы электролитов – NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄ – содержат катионы Na⁺ и разнозарядные анионы Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻.

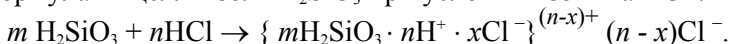
Наименьший порог коагуляции имеет Na₃PO₄, следовательно, гранулы золя гидроксида железа заряжены положительно.

Пример 6.4.2. Золь кремневой кислоты H₂SiO₃ получен при взаимодействии раствора Na₂SiO₃ с раствором HCl, который взят в избытке. Составьте формулу мицеллы золя. Укажите, какой из растворов электролитов ZnSO₄ или CaCl₂ является более эффективным коагулянтом.

Решение. Образование золя H₂SiO₃ происходит по реакции



Формула мицеллы золя H₂SiO₃ при условии избытка HCl :



Поскольку коллоидная частица заряжена положительно, то из растворов электролитов CaCl₂ и ZnSO₄ коагулирующее действие оказывают анионы Cl⁻, SO₄²⁻. Более эффективным коагулянтом является электролит ZnSO₄.

Размеры гранул в золях малы, и в проходящем свете раствор кажется абсолютно прозрачным. Но при боковом освещении золя лучом света внутри коллоидной системы наблюдается светящийся конус, называемый конусом Тиндаля. Так как размер коллоидных частиц меньше длины волны проходящего света и показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды различны, то происходит рассеяние светового потока.

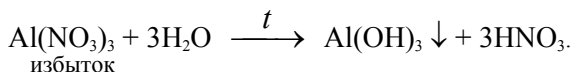
Коллоидные системы имеют в своем составе противоположно заряженные частицы и ионы дисперсионной среды, которые способны перемещаться в электрическом поле.

Наличие заряда у коллоидных частиц можно обнаружить, пропуская через коллоидную систему постоянный электрический ток, под действием которого частицы перемещаются к электродам. Перемещение частиц дисперсной фазы под действием электрического тока называется *электрофорезом*.

Передвижение ионов дисперсионной среды к одному из электродов в электрическом поле через полупроницаемую перегородку называется *электроосмосом*.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие системы называют дисперсными?
2. Что такое коллоидная система?
3. Что такое мицелла и каково ее строение?
4. Каким образом из одних и тех же исходных растворов можно получить мицеллы с различным знаком заряда гранул?
5. Какое явление называют изоморфизмом?
6. Напишите схему мицеллы гидроксида алюминия:



7. Золь иодида серебра получен взаимодействием нитрата серебра с раствором, содержащим избыток иодида натрия. Этот золь коагулирует при введении в него сульфата калия и нитрата кальция. Какой из этих электролитов обладает более сильным коагулирующим действием?
8. С чем связан эффект Тиндаля?
9. Какими методами можно определить знак заряда гранулы?
10. Что такое электрофорез?
11. Каковы методы получения коллоидных систем?

7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют электрохимическими процессами. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

1. Процессы превращения химической энергии в электрическую (система совершает работу, превращение происходит в гальванических элементах).
2. Процессы превращения электрической энергии в химическую энергию (под воздействием внешнего источника тока, электролиз).

В состав электрохимической системы входят два электрода, соединенные проводником с ионной проводимостью (проводником второго рода). *Электрод представляет собой металл (проводник*

1-го рода, имеющий электронную проводимость), контактирующей с ионным проводником (раствором, расплавом, твердым электролитом). Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, который называется внешней цепью электрохимической системы.

7.1. Электродный потенциал

Рассмотрим процессы, протекающие на границе раздела «металл – раствор ионов того же металла». Энергия ионов M^{n+} в решетке металла и в растворе электролита в общем случае различна, поэтому при погружении металла M в раствор электролита, содержащий ионы M^{n+} , должно устанавливаться равновесие за счет частичного перехода ионов M^{n+} из одной фазы в другую. При этом возможны два случая:

1. При преобладании перехода ионов из фазы металла в раствор электрод заряжается отрицательно, а раствор приобретает положительный заряд.

2. Если же при установлении контакта металл–раствор скорость перехода катионов из металла в раствор была меньше скорости их перехода в обратном направлении, то электрод заряжается положительно, а раствор отрицательно.

В обоих случаях на границе раздела фаз между электродом и электролитом происходит пространственное разделение электрического заряда и возникает разность потенциалов. *Тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака, образующийся на границе раздела электро–электролит, называется **двойным электрическим слоем**.*

При некотором значении скачка потенциала на границе раздела фаз устанавливается динамическое равновесие электродной реакции:



*Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции на границе раздела фаз, называют **равновесным электродным потенциалом**.*

Зависимость электродного потенциала от активности (концентрации) веществ, участвующих в электродных процессах, выражается уравнением Нернста:

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{вос}}, \quad (7.1)$$

где $E^0_{M^{n+}/M}$ – стандартный электродный потенциал металла, В; R – универсальная газовая постоянная, 8.315 Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; n – число электронов, участвующих в электродном процессе; a – активность веществ, принимающих участие в соответствующей полуреакции в окисленной ($a_{ок}$) и восстановленной ($a_{вос}$) формах.

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в уравнение (7.1) $T = 298$ К и соответствующие значения R и F , получаем

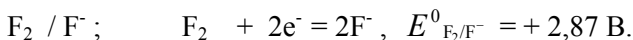
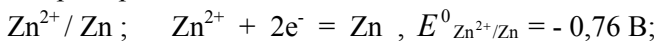
$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}. \quad (7.2)$$

Значения $E^0_{M^{n+}/M}$ можно получить при активности $a_{M^{n+}} = 1$. Тогда $\lg a_{M^{n+}} = 0$ и $E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M}$, следовательно, *стандартным потенциалом металлического электрода называют потенциал этого электрода в растворе собственных ионов с их активностью, равной единице.*

Абсолютные значения E^0 измерить невозможно. Поэтому E^0 обычно определяют относительно водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю.

Электрод записывают таким образом, чтобы вещество в окисленной форме было написано слева, а вещество в восстановленной форме – справа от черты. Таким же образом записывают и стандартные электродные полуреакции.

Например:



Значения E^0 определены для большого числа металлов и приведены в справочной литературе.

Ряд металлов, расположенных в порядке увеличения их стандартных потенциалов, составляет *электрохимический ряд напряжений металлов* (или ряд химической активности металлов).

Электрод	Li ⁺ /Li	K ⁺ /K	Ca ²⁺ /Ca	Na ⁺ /Na	Mg ²⁺ /Mg	Al ³⁺ /Al
E^0 , В	-3,01	-2,92	-2,84	-2,71	-2,38	-1,62

Mn ²⁺ /Mn	Zn ²⁺ /Zn	Fe ²⁺ /Fe	Cd ²⁺ /Cd	Ni ²⁺ /Ni	H ⁺ /H	Cu ²⁺ /Cu	Ag ⁺ /Ag
-1,10	-0,76	-0,44	-0,40	-0,23	±0,0	+0,34	+0,80

В общем случае значения стандартных потенциалов находятся в пределах от -3 до +3 В. Чем меньше значение E^0 , т.е. чем левее стоит металл в ряду напряжений, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов. Чем более положительна величина E^0 , тем меньше химическая активность металла.

Активные металлы, имеющие потенциал значительно более отрицательный, чем потенциал водорода, вытесняют его из воды. Металлы, расположенные между магнием и кадмием, обычно не вытесняют водород из воды. На поверхности этих металлов образуются оксидные пленки, обладающие защитным действием.

Металлы, расположенные между магнием и водородом, вытесняют водород из растворов кислот. Металлы способны вытеснять друг друга из растворов солей. Направление реакции определяется при этом их взаимным положением в ряду напряжений.

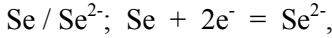
7.2. Классификация электродов

Различают электроды следующих основных типов:

1. *Электроды 1-го рода* обмениваются с раствором электролита либо только катионами, либо только анионами. К таким электродам относятся, например,

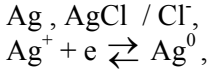


$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} ; \quad a_{\text{Zn}} = 1,$$

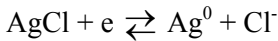


$$E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = E^0_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Se}^{2-}}.$$

2. *Электроды 2-го рода* обмениваются с раствором электролита и катионами, и анионами. Обычно металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли. Например, для хлорсеребряного электрода:



$$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad \text{PP}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}; \quad a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}},$$



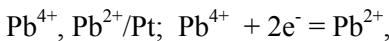
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}},$$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

3. *Окислительно-восстановительные (ОВ) электроды* не обмениваются с раствором электролита ни катионами, ни анионами, а только обеспечивают подвод и отвод электронов для ОВР, протекающей в растворе. Это инертный металл (Pt или Ag), погруженный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного и того же элемента:



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}};$$



$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}^{4+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}}.$$

С помощью таких электродов измеряются потенциалы любых окислительно-восстановительных полуреакций.

4. *Газовые электроды* состоят из погруженного в электролит инертного металла, к которому подводится соответствующий газ.

Водородный электрод –

(Pt)H⁺/HCl; электродная реакция: 2H⁺+2e=H₂,

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}};$$

учитывая, что $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получаем при $T = 298 \text{ K}$

$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,295 \lg p_{\text{H}_2} - 0,059\text{pH}$, где p_{H_2} – относительное парциальное давление водорода, которое принимаем равное 1, тогда $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$.

Кислородный электрод –

(Pt)O₂/KOH; электродная реакция: O₂+2H₂O + 4e=4OH⁻.

Выражение равновесного потенциала имеет вид для 298 K :

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} a^2_{\text{H}_2\text{O}}}{a^4_{\text{OH}^-}}.$$

При $E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 \text{ В}$, $a_{\text{OH}^-} = \frac{K_B}{a_{\text{H}^+}}$ и $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получаем

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,0147 \lg p_{\text{O}_2} - 0,059 \text{ pH}$$

при $p_{\text{O}_2} = 1$, $E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$.

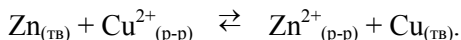
7.3. Гальванический элемент

Устройства, в которых осуществляется процесс превращения химической энергии в электрическую, называются химическими источниками электрической энергии или *гальваническим элементом*. Действие гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух электродов, погруженных в растворы электролитов с ионной проводимостью.

Электролиты соприкасаются друг с другом, но для предупреждения смешивания они разделены перегородкой, изготовленной из пористого материала. Такая система делает возможным пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: окисление происходит на одном электроде – *аноде*, а восстановление – на другом – *катоде*. Электроны передаются от восстановителя к окислителю по внешней цепи (от анода к катоду).

Пример 7.3.1. Составьте гальванический элемент из двух электродов $\text{Cu} | \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (активность ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} в растворах электролитов, $a = 1$) и рассчитайте его ЭДС. Запишите электронно-ионное уравнение электродных процессов и ионно-молекулярное уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Определите направление перемещения электронов.

Решение. В рассматриваемом случае электроды непосредственно участвуют в происходящей реакции. На аноде цинк окисляется: $\text{Zn}_{(\text{тв})} - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{р-р})}$, а на катоде происходит восстановление ионов меди: $\text{Cu}^{2+}_{(\text{р-р})} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{тв})}$. Складывая уравнения электродных процессов (в отдельных случаях необходимо учитывать число принимаемых и отдаваемых электронов), получаем суммарное уравнение реакции:



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток, поэтому *суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.*

Максимальная разность потенциалов анода и катода, измеренных при равновесии (ток не протекает), называется ЭДС – электродвижущей силой гальванического элемента (E_3).

Если реакция осуществляется в стандартных условиях, то наблюдаемая при этом ЭДС называется *стандартной электродвижущей силой E_3^0* данного элемента.

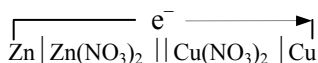
При вычислении E_3^0 гальванического элемента меньший (в алгебраическом смысле) электродный потенциал $E_{\text{анода}}$ вычитается из большего $E_{\text{катода}}$, таким образом:

$$E_3^0 = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0.$$

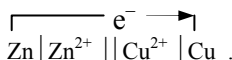
С использованием справочных данных об электродных потенциалах при $a_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = 1$, $a_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = 1$, получим

$$E_0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

При схематичном изображении гальванического элемента границу раздела между электродом и электролитом обозначают вертикальной чертой, а границу между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Левый электрод – анод, является источником электронов, на нем идет процесс окисления; электроны перемещаются по внешней цепи к правому электроду – катоду, на котором происходит процесс восстановления. Следовательно, схема данного гальванического элемента имеет вид



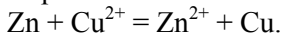
или в сокращенном виде



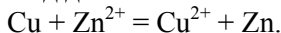
Гальванические элементы классифицируют на следующие основные типы.

Обратимый гальванический элемент. Элемент является *обратимым*, если токообразующая реакция в нем может быть обращена в противоположном направлении при приложении извне разности потенциалов, превышающей ЭДС элемента.

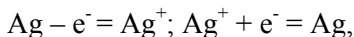
В рабочем состоянии



Под действием тока



Концентрационный элемент состоит из одинаковых электродов и электролитов с различной концентрацией. ЭДС возникает за счет разности активностей:



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Токообразующая реакция отсутствует. Элемент работает до выравнивания активностей.

Сухой элемент – первичный химический источник тока или гальванический элемент одноразового действия.

Анодом в элементе служит цинковый электрод, катодом – электрод из смеси диоксида марганца с графитом; токоотводом служит графит. В качестве электролита используется паста, состоящая из раствора хлорида аммония с добавкой муки или крахмала (загустителя), или бумага, пропитанная раствором электролита.

Схема элемента:

(анод) Zn / NH₄Cl / MnO₂,C (катод).

На электродах протекают следующие реакции:

Zn = Zn²⁺ + 2e⁻ – на аноде;

2MnO₂ + 2NH₄⁺ + 2e⁻ = Mn₂O₃ + 2NH₃ + H₂O – на катоде.

Суммарное уравнение токообразующей реакции:

Zn + 2 NH₄Cl + 2MnO₂ = [Zn(NH₃)₂]Cl₂ + 2MnOOH.

Напряжение сухого элемента – 1,2-1,5 В.

7.4. Электролиз

Процесс разложения или синтеза веществ при протекании постоянного электрического тока через электролит называется электролизом.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Ячейка для электролиза, называемая *электролизером*, состоит из двух электродов и электролита.

Как и в гальваническом элементе, электрод, на котором при электролизе происходит восстановление, называется *катодом*, а электрод, на котором осуществляется процесс окисления, – *анодом*. В электролизере катод заряжен отрицательно, анод – положительно. Электролиз происходит за счет электрической энергии внешнего источника тока (принудительный процесс). Процессы, протекающие при электролизе, обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента. При электролизе химическая реакция осуществляется за счет энергии электриче-

ского тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нем химической реакции превращается в электрическую энергию.

Принято различать электролиз расплавов и растворов электролитов. В последнем случае наряду с процессами разряда катионов и анионов соли необходимо учитывать возможность протекания процессов с участием молекул воды, которые сопровождаются обычно выделением водорода на катоде и кислорода на аноде. При этом необходимо учитывать зависимость соответствующих потенциалов от рН среды и материала электродов.

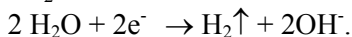
Значения величин потенциалов выделения водорода и кислорода в разных средах приведены в табл.6 приложения.

Для определения продуктов электролиза водных растворов электролитов можно в простейших случаях руководствоваться следующими соображениями.

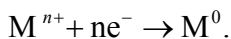
Процессы на катоде

Зависят, в основном, от положения металла в ряду напряжений.

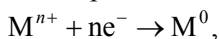
1. Катионы *активных металлов* от Li до Al (включительно) при электролизе водных растворов *не восстанавливаются*. На катоде в этом случае восстанавливаются молекулы H_2O по схеме

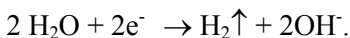


2. Катионы *малоактивных металлов*, расположенные в ряду напряжений после H_2 (имеющие положительные значения стандартных потенциалов), восстанавливаются на катоде по схеме



3. Катионы *металлов средней активности*, стоящие в ряду напряжений между Al и H_2 , восстанавливаются совместно с молекулами H_2O , и на катоде одновременно протекают два процесса:





Если раствор содержит несколько катионов, то на катоде в первую очередь восстанавливается катион с большим значением электродного потенциала.

Процессы на аноде

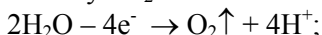
Зависят от материала анода и природы анионов.

1. Если анод **нерастворимый (инертный)**, т. е. изготовлен из графита, платины или золота, то:

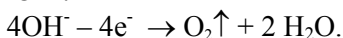
а) в первую очередь на нем окисляются анионы бескислородных кислот (кроме F^-) по схеме:



б) анионы оксокислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.) не окисляются при электролизе водных растворов. На аноде идет процесс окисления молекул H_2O :

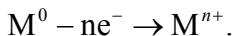


в) при электролизе растворов щелочей на аноде окисляются ионы OH^- :



При наличии в растворе нескольких анионов, на аноде в первую очередь окисляется анион с меньшим значением потенциала.

2. Если **анод растворимый (активный)**, т.е. изготовлен из Cu, Ag, Zn, Ni, Fe и других металлов (кроме Pt, Au), то независимо от природы аниона, всегда идет окисление металла, из которого изготовлен анод:



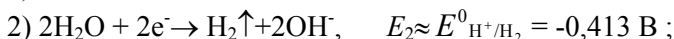
Пример 7.4.1. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора Na_2SO_4 (условия стандартные). Анод – графит, $\text{pH} = 7$.

Решение. Исходная система:



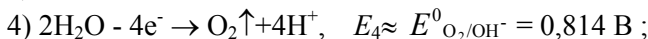
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $K_{\text{в}} = 10^{-14}$ (концентрация ионов H^+ и OH^- в растворе ничтожно мала, поэтому ей можно пренебречь); $\text{pH}=7$.

Процессы на катоде:



$E_2 > E_1$. Следовательно, реализуется второй процесс (выделение водорода).

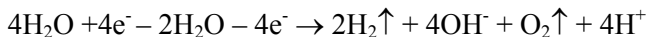
Процессы на аноде:



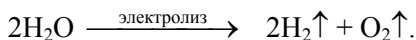
$E_4 < E_3$. Следовательно, реализуется четвертый процесс (выделение кислорода).

В рассматриваемом случае электролитическое окисление воды является энергетически наиболее выгодным процессом, так как окисление кислородсодержащих анионов происходит при очень высоких потенциалах.

Суммарное уравнение процесса – (2)+(4):



или



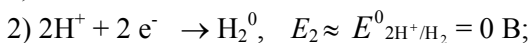
Таким образом, при электролизе водных растворов, несмотря на наличие в растворе ионов Na^+ и SO_4^{2-} , на катоде выделяется водород, а на аноде кислород, что является энергетически наиболее выгодно.

Пример 7.4.2. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора KBr (условия стандартные). Анод – графит, $\text{pH} < 7$.

Решение. Исходная система:

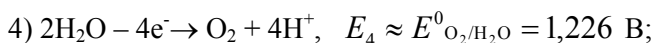


Процессы на катоде:



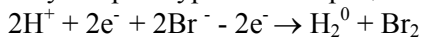
$E_2 > E_1$. Следовательно, реализуется второй процесс.

Процессы на аноде:

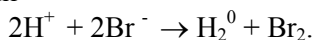


$E_3 < E_4$. Следовательно, реализуется третий процесс.

Суммарное уравнение процесса: (2) + (3).

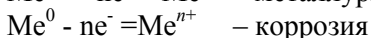
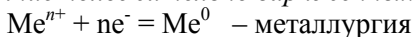


или



7.5. Коррозия металлов

Получение металлов из их природных соединений всегда сопровождается значительной затратой энергии. Энергия, затраченная на получение металлов, накапливается в них как свободная энергия Гиббса и делает их химически активными веществами, переходящими в результате взаимодействия с окружающей средой в состояние положительно заряженных ионов:

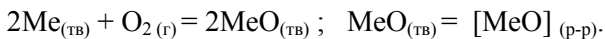


*Самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате его взаимодействия с окружающей средой, происходящий с выделением энергии, называется **коррозией**.*

Скорость коррозии выражают либо через потерю массы образца в единицу времени, либо через уменьшение толщины металла в единицу времени.

По виду коррозионной среды различают газовую, атмосферную, почвенную, жидкостную, морскую коррозию и т.п.; по характеру разрушений – равномерную и местную; по механизму процесса – химическую, электрохимическую и биокоррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. В процессе химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем. Химической коррозии подвержены детали и узлы машин, работающих при высоких температурах. Химическое сродство большинства металлов к кислороду при высоких температурах почти неограниченно, так как оксиды всех технически важных металлов способны растворяться в металлах и уходить из равновесной системы:



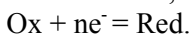
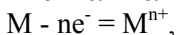
В этих условиях окисление всегда возможно, но наряду с образованием оксида на поверхности некоторых металлов образуется пленка плотного оксидного слоя, которая может тормозить процесс окисления. Скорость окисления металла зависит от скорости собственно химической реакции и скорости диффузии окислителя через пленку, а поэтому защитное действие пленки тем лучше, чем выше ее сплошность и ниже диффузионная способность.

Практически вообще не пассивируются при высоких температурах d-металлы (Mo, W, Nb, Ta, Re) с высокими степенями окисления, которые образуют летучие оксиды. Температуры кипения их оксидов ниже температур плавления соответствующих металлов, и поэтому оксиды улетают в газовую фазу, обнажая поверхность металла для дальнейшего окисления.

Помимо кислорода, и другие газы (фтор, диоксид серы, хлор, сероводород) обладают при повышенных температурах агрессивными свойствами по отношению к металлам.

Электрохимическая коррозия – разрушение металла под действием возникающих гальванических микроэлементов.

Электрохимическая коррозия возникает в средах с ионной проводимостью. В процессе электрохимической коррозии происходит анодное разрушение металла под влиянием катодного восстановления окислителя:

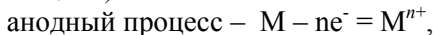


Возможность протекания коррозии может быть установлена по знаку ЭДС элемента. Если ЭДС элемента имеет положительное значение, то коррозия возможна. Так как ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя $E_{\text{э}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$, то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла:

$$E_{\text{ок}} > E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}.$$

Наиболее распространенными окислителями в коррозионных процессах служат ионы водорода и молекулы кислорода.

Коррозия с выделением водорода (коррозия с водородной деполаризацией):



катодный процесс – $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$.

Потенциал $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, отвечающий катодному процессу в нейтральной среде (рН = 7), равен $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН} = -0,41 \text{ В}$. Следовательно, ионы водорода, находящиеся в воде и в нейтральных водных средах, могут окислить только те металлы, потенциал которых меньше, чем $-0,41 \text{ В}$ (металлы от начала ряда напряжений до кадмия).

Коррозия с поглощением кислорода (коррозия с кислородной деполаризацией):

анодный процесс – $\text{M} - \text{ne}^- = \text{M}^{n+}$,

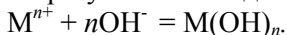
катодный процесс – $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$.

Потенциал $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$, отвечающий катодному процессу в нейтральной среде, равен $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,227 - 0,059\text{рН} = 0,81\text{В}$. Следовательно, растворенный в воде или в нейтральном водном растворе кислород может окислить только те металлы, потенциал которых меньше чем $0,81 \text{ В}$ (металлы от начала ряда напряжений до серебра).

До сих пор рассматривалась скорость коррозии, лимитируемая катодными реакциями. Однако иногда коррозия может контролироваться и анодными реакциями. Обычно это наблюдается на металлах, способных пассивироваться, таких как хром, алюминий, титан, цирконий, никель, тантал и др. *Пассивностью металла называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса*. Согласно термодинамическим расчетам, пассивный металл может подвергаться коррозии, но практически не корродирует из-за того, что анодное растворение его протекает крайне медленно. Пассивность в основном вызывается образованием на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев, например Cr_2O_3 на хrome и TiO_2 – на титане. Сильные окислители способствуют или даже вызывают пассивацию металлов.

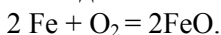
Кроме анодных и катодных реакций при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле и ионов в электролите. Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, вода атмосферы, содержащая CO_2 , SO_2 , O_2 и другие газы.

Кроме электрохимических реакций, при коррозии обычно протекают вторичные химические реакции, например взаимодействие ионов металла с гидроксид-ионами, концентрация которых повышается в результате катодных реакций:

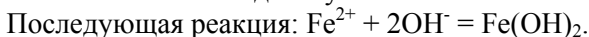
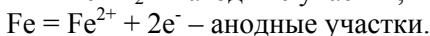


Рассмотрим коррозию стали при контакте с водой с поглощением кислорода (атмосферная коррозия).

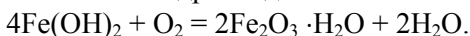
Образование оксида железа (II) FeO в поверхностном слое пленки воды на железе:



Электродные реакции:



Окисление гидроксида железа:



Процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах. Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а движутся внутри металла. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а лишь в виде теплоты.

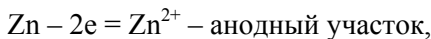
Причинами энергетической неоднородности поверхности металла и сплава могут быть неоднородность сплава по химическому и фазовому составу, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и др. На поверхности металла могут быть участки, где катодные реакции протекают быстрее (катализируются), чем на других участках. Участки, на которых в основном будет протекать катодный процесс, называются *катодными*. Участки, на которых протекает в основном растворение металла, называются *анодными*. Наличие участков с быстротекающими катодными реакциями увеличивает скорость коррозионного процесса. Катодные и анодные участки чередуются и имеют очень малые размеры; т.е. речь идет о микроанодах и микрокатадах и соответственно о коррозионных микроэлементах.

Кроме природы металла и окислителя, а также концентрации последнего, на скорость коррозии могут влиять различные примеси, содержащиеся как в самом металле, так и в коррозионной среде.

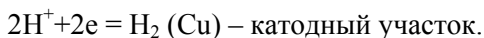
Рассмотрим коррозию цинка, содержащего небольшие примеси меди, в разбавленной серной кислоте при $pH = 5$.

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ В} < E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ В}.$$

Следовательно, цинк с более низким потенциалом растворяется:



а на меди разряжаются ионы водорода:



$$E_{H^{+}/H_2} = -0,059pH = -0,3 \text{ В}.$$

ЭДС короткозамкнутого элемента

$$E_3^{\circ} = E_k - E_a = E_{H^{+}/H_2} - E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,3 - (-0,76) = 0,46 \text{ В}.$$

За счет загрязнения цинка на его поверхности образуется локальный гальванический элемент с коротко замкнутыми электродами:



При содержании в цинке следовых количеств меди скорость взаимодействия его с серной кислотой в сотни раз выше, чем в случае рафинированного цинка.

Биохимическая коррозия – разрушение металла под действием жизнедеятельности организмов. При этом металл является или питательной средой, или подвергается действию продуктов выделения организмов.

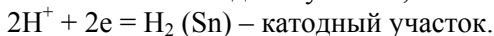
Способы защиты металлов от коррозии зависят от условий работы металлов и экономической целесообразности. Электрохимические способы защиты (анодная, катодная, протекторная) основаны на изменении потенциала металла.

К *катодным* относятся покрытия, потенциал которых в данной среде имеет более положительное значение, чем потенциал основного металла.

Рассмотрим коррозию железа, покрытого слоем олова, при нарушении целостности защитного слоя.

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,11\text{В} > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}.$$

Следовательно, железо растворяется:



Составим гальваническую пару:



При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в поре служит анодом и растворяется, а материал покрытия – катодом, на котором выделяется водород (или поглощается кислород).

Таким образом, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия.

Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стали.

Протекторная защита заключается в том, что к изделию, подвергающемуся электрохимической коррозии, подключают деталь – протектор из более активного металла, чем металл изделия. Протектор будет разрушаться, а изделие останется неизменным. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния.

Металлические и неметаллические (лаки, краски) покрытия изолируют поверхность основного металла от окислителя и тем самым снижают скорость коррозии. Коррозионные свойства металла можно изменить путем легирования, т.е. введения в состав сплава компонента, который вызывает пассивацию металла. Коррозию можно замедлить, воздействуя на коррозионную среду уменьшением концентрации окислителя или введением ингибиторов (веществ, замедляющих коррозию). Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металла и каталитически снижают скорость коррозии, а некоторые из них (например, хроматы и дихроматы) переводят металл в пассивное состояние.

Вопросы для самоконтроля

1. Чему равен потенциал водородного электрода, погруженного: в чистую воду; в раствор с $\text{pH} = 3$; в раствор с $\text{pH} = 10$?
2. Потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор его соли, составил $-1,1$ В. Вычислите активность ионов Mn^{2+} в моль/л.
3. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов и вычислите значения стандартных ЭДС.
4. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации сульфаты никеля, серебра и меди?
5. Почему в большинстве случаев в естественных природных условиях коррозия идет по электрохимическому механизму?
6. В какой воде (морской или речной) скорость электрохимической коррозии выше и почему?
7. На чем основана электрохимическая защита металлов и почему?
8. Какое покрытие металла называется анодным и какое – катодным?
9. Назовите металлы, которые можно использовать для анодного и катодного покрытий железа во влажном воздухе и в сильнокислой среде.
10. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с $\text{pH} = 10$ в контакте с воздухом? Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

8. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

8.1. Контрольная работа №1

Вопрос 1. Строение атома

Для элемента с порядковым номером z:

а) составьте полную электронную и сокращенную формулы в виде энергетических ячеек; б) укажите тип элемента, назовите его электронные аналоги; в) приведите значения квантовых чисел для возбужденного состояния атома, соответствующего максимальной валентности.

- | | | | |
|-----------|------------|------------|------------|
| 1. z = 15 | 6. z = 14 | 11. z = 22 | 16. z = 40 |
| 2. z = 21 | 7. z = 38 | 12. z = 16 | 17. z = 13 |
| 3. z = 34 | 8. z = 17 | 13. z = 24 | 18. z = 32 |
| 4. z = 31 | 9. z = 25 | 14. z = 39 | 19. z = 12 |
| 5. z = 23 | 10. z = 35 | 15. z = 33 | 20. z = 6 |

Вопрос 2. Химическая связь

Назовите соединения, укажите степени окисления элементов в соединениях; составьте структурные формулы. С использованием таблицы электроотрицательности элементов рассчитайте по разности значений электроотрицательности типы химических связей в первом соединении.

1	K_2SO_4 , H_3AsO_4	11	$NaClO_4$, H_2MoO_4
2	Na_3PO_4 , $Fe(OH)_2$	12	$Al(OH)_2Cl$, H_2CrO_4
3	$KHSO_3$, H_3PO_4	13	Na_2SO_3 , Na_2HPO_4
4	K_2CrO_4 , $Cr(OH)_3$	14	K_2MnO_4 , HIO_3
5	$NaHCO_3$, Cl_2O_7	15	NaH_2PO_4 , $Ca(OH)_2$
6	$CuOHCl$, $Ca(OH)_2$	16	$Cu(OH)Cl$, $HClO_3$,
7	$KMnO_4$, H_2SO_4	17	$Ca_3(PO_4)_2$, Cs_2O ,
8	Na_2HPO_4 , H_3VO_4	18	Na_3PO_4 , $Al(OH)_3$
9	$KClO_3$, H_3BO_3	19	Na_2CO_3 , $CuSO_4$
10	Na_2S , $Al_2(SO_4)_3$	20	$K_2Cr_2O_7$, H_2SiO_3

Вопрос 3. Ионно-молекулярные уравнения реакций

Допишите уравнения реакций, протекающих в водных растворах. Расставьте коэффициенты и запишите уравнения в ионно-молекулярной форме.

1. а) $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$; б) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$;
в) хлорид бария + сульфат калия;
2. а) $\text{ZnO} + \text{HCl}$; б) $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$;
в) гидроксид меди (II) + серная кислота;
3. а) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{SO}_3 + \text{NaOH}$;
в) карбонат кальция + соляная кислота;
4. а) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{NaOH} + \text{SO}_2$;
в) сульфат алюминия + хлорид бария;
5. а) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Zn(OH)}_2 + \text{HBr}$;
в) гидрокарбонат натрия + гидроксид натрия;
6. а) $\text{KOH} + \text{CuSO}_4$; б) $\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$;
в) гидроксид железа (II) + серная кислота;
7. а) $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{Ba(OH)}_2 + \text{HNO}_3$;
в) хлорид кальция + карбонат натрия;
8. а) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Al(OH)}_3 + \text{HCl}$;
в) нитрат серебра + соляная кислота;
9. а) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{KOH}$; б) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
в) карбонат аммония + серная кислота;
10. а) $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_3$; б) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3$;
в) нитрат бария + сульфат железа (II);
11. а) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$;
в) хлорид хрома (III) + гидроксид натрия;
12. а) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2$; б) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$;
в) сульфат железа (II) + гидроксид натрия;
13. а) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Mg(OH)}_2 + \text{HNO}_3$;
в) нитрат серебра + хлорид натрия;
14. а) $\text{RbOH} + \text{CO}_2$; б) $\text{ZnO} + \text{HCl}$;
в) сульфат железа (III) + ортофосфат натрия;
15. а) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$;
в) гидрокарбонат кальция + азотная кислота;
16. а) $\text{Ba(OH)}_2 + \text{SO}_3$; б) $\text{HBr} + \text{Mg(OH)}_2$;
в) сульфат калия + хлорид бария;
17. а) $\text{Cs} + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{KOH}$;
в) гидроксид хрома (III) + соляная кислота;

18. а) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3$; б) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$;
 в) гидроксид меди (II) + соляная кислота;
 19. а) $\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH}$;
 в) ортофосфат натрия + сульфат железа (III);
 20. а) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3$; б) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$;
 в) хлорид кальция + сульфат калия.

Вопрос 4. Законы стехиометрии

Укажите отношение количеств реагирующих между собой веществ и образующихся продуктов. Определите, какой объем раствора кислоты с молярной концентрацией $C(\kappa)$ пойдет на титрование 10 мл раствора основания с молярной концентрацией $C(o)$. Рассчитайте массу основания, необходимую для приготовления 10 мл раствора основания с указанной молярной концентрацией:

	$C(\kappa)$, моль/л	$C(o)$, моль/л
1. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \dots$	0,1	0,01
2. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \dots$	0,01	0,04
3. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \dots$	0,1	0,09
4. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \dots$	0,5	0,1
5. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CaHPO}_4 + \dots$	0,2	0,1
6. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \dots$	1,0	0,9
7. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{CaOH})_3\text{PO}_4 + \dots$	0,1	0,21
8. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = (\text{BaOH})_2\text{SO}_4 + \dots$	0,1	0,16
9. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}(\text{HSO}_4)_2 + \dots$	2,0	0,9
10. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaSO}_4 + \dots$	0,1	0,1
11. $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{KOH} = \text{KH}_2\text{AsO}_4 + \dots$	0,1	0,11
12. $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{HAsO}_4 + \dots$	0,1	0,24
13. $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{KOH} = \text{K}_3\text{AsO}_4 + \dots$	0,1	0,39
14. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \dots$	0,1	0,28
15. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + \dots$	2,0	1,5
16. $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$	0,1	0,32
17. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 = \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 + \dots$	0,2	0,17
18. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 = \text{BaHPO}_3 + \dots$	0,5	0,1
19. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 = (\text{BaOH})_3\text{PO}_3 + \dots$	0,1	0,57
20. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 = \text{Ba}_3(\text{PO}_3)_2 + \dots$	0,5	1,5

Вопрос 5. Окислительно-восстановительные реакции

Допишите окислительно-восстановительную реакцию и расставьте коэффициенты с использованием метода электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, рассчитайте E_{OBR} и определите направление самопроизвольного протекания OBR:

1. $H_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + \dots$
2. $KMnO_4 + Na_2SO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + \dots$
3. $Zn + HNO_3$ (разб.) $\rightarrow NH_4NO_3 + \dots$
4. $KMnO_4 + KNO_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + \dots$
5. $CrCl_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + \dots$
6. $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + \dots$
7. $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + \dots$
8. $K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \dots$
9. $KClO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow KCl + \dots$
10. $NaBr + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + \dots$
11. $Cu + HNO_3$ (конц.) $\rightarrow NO_2 + \dots$
12. $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \dots$
13. $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + \dots$
14. $Cr_2O_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + \dots$
15. $KBr + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + \dots$
16. $Ag + HNO_3$ (разб.) $\rightarrow NO + \dots$
17. $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + \dots$
18. $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + \dots$
19. $KMnO_4 + NaNO_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + \dots$
20. $Cu + HNO_3$ (разб.) $\rightarrow NO + \dots$

8.2. Контрольная работа №2

Вопрос 1. Химическая кинетика

Используя закон действия масс, определите, во сколько раз изменится скорость указанных простых реакций при изменении условия эксперимента. Укажите молекулярность, частные и общий порядок реакции.

№ п/п	Реакции	Изменение условий эксперимента
1	$2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NOCl}$	При увеличении объема системы в 4 раза
2	$2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NOCl}$	При сжатии смеси в 2 раза
3	$2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NOCl}$	При увеличении $[\text{NO}]$ в 4 раза
4	$\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	При трехкратном разбавлении ($p = \text{const}$)
5	$\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	При увеличении $[\text{NO}]$ в 2 раза
6	$\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	При увеличении $[\text{H}_2]$ в 2 раза
7	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	При расширении смеси в 5 раз
8	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	При сжатии смеси в 3 раза
9	$\text{O}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	При увеличении $[\text{NO}]$ в 4 раза
10	$\text{O}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	При сжатии смеси в 3 раза
11	$2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	При двукратном разбавлении ($p = \text{const}$)
12	$2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	При сжатии смеси в 3 раза
13	$2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	При уменьшении $[\text{Cl}_2]$ в 5 раз
14	$\text{H}_2 + 2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	При сжатии смеси в 4 раза
15	$\text{H}_2 + 2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	При увеличении объема системы в 3 раза
16	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	При увеличении $[\text{HI}]$ в 4 раза
17	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	При уменьшении $[\text{HI}]$ в 3 раза
18	$\text{O}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	При четырехкратном разбавлении ($p = \text{const}$)
19	$\text{O}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	При уменьшении $[\text{NO}]$ в 3 раза
20	$\text{O}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	При уменьшении $[\text{O}_2]$ в 5 раз

Вопрос 2. Химическое равновесие

Для равновесных химических процессов:

напишите уравнения закона действия масс (K_a ; K_c или K_p);

укажите названия констант равновесных процессов, отмеченных *;

укажите, изменение каких факторов (**концентрации реагентов, давления (для газов), температуры**) приведет к изменению значения термодинамической константы равновесия;

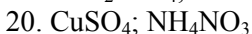
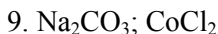
в соответствии с правилом Ле-Шателье, укажите направление смещения равновесия при **увеличении давления** в системе.

- 1.*) $\text{H}_2\text{SO}_3_{(p-p)} = \text{H}^+_{(p-p)} + \text{HSO}_3^-_{(p-p)}$
2. $\text{CuCO}_3_{(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$
3. $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = 2\text{NH}_{3(г)}$
- 4.*) $\text{PO}_4^{3-}_{(p-p)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{HPO}_4^{2-}_{(p-p)} + \text{OH}^-_{(p-p)}$
5. $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
- 6.*) $\text{Cu}(\text{OH})_{2(тв)} = \text{Cu}^{2+}_{(p-p)} + 2\text{OH}^-_{(p-p)}$
7. $\text{NH}_4\text{Cl}_{(тв)} = \text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)}$
- 8.*) $\text{H}_2\text{PO}_4^-_{(p-p)} = \text{H}^+_{(p-p)} + \text{HPO}_4^{2-}_{(p-p)}$
- 9.*) $\text{Ni}(\text{OH})_{2(тв)} = \text{Ni}^{2+}_{(p-p)} + 2\text{OH}^-_{(p-p)}$
- 10.*) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(p-p)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(p-p)} + \text{H}^+_{(p-p)}$
11. $\text{NH}_4\text{NO}_{2(тв)} = \text{N}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
- 12.*) $\text{Al}^{3+}_{(p-p)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{AlOH}^{2+}_{(p-p)} + \text{H}^+_{(p-p)}$
13. $\text{SnO}_{2(тв)} + 2\text{CO}_{(г)} = 2\text{CO}_2_{(г)} + \text{Sn}_{(тв)}$
14. $2\text{NH}_{3(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = \text{N}_{2(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
- 15.*) $\text{CO}_3^{2-}_{(p-p)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{HCO}_3^-_{(p-p)} + \text{OH}^-_{(p-p)}$
16. $\text{CH}_4_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_{2(г)}$
17. $\text{ZnSO}_3_{(тв)} = \text{ZnO}_{(тв)} + \text{SO}_2_{(г)}$
18. $2\text{SO}_2_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_3_{(г)}$
- 19.*) $\text{PbI}_{2(тв)} = \text{Pb}^{2+}_{(p-p)} + 2\text{I}^-_{(p-p)}$
- 20.*) $\text{Fe}^{3+}_{(p-p)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{FeOH}^{2+}_{(p-p)} + \text{H}^+_{(p-p)}$

Вопрос 3. Гидролиз

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей и укажите реакцию водного раствора соли (рН).

- | | |
|---|--|
| 1. K_2S ; CdOHCl | 11. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; KHS |
| 2. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; Na_3PO_4 | 12. CuCl_2 ; KH_2PO_4 |
| 3. NaHCO_3 ; CrCl_3 | 13. Na_3PO_4 ; $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ |
| 4. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; K_2CO_3 | 14. FeOHCl_2 ; KNO_3 |
| 5. CrOHCl_2 ; NH_4Cl | 15. KHSO_3 ; Na_3AsO_4 |
| 6. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; NaHS | 16. NaH_2PO_4 ; ZnCl_2 |
| 7. Na_2HPO_4 ; KCN | 17. CrCl_3 ; K_2SO_3 |
| 8. FeCl_3 ; ZnOHNO_3 | 18. KCN ; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ |

**Вопрос 4. Комплексные соединения**

Укажите для комплексных соединений: а) внешнюю и внутреннюю сферы, заряд внутренней сферы; б) комплексообразователь, его степень окисления и лиганды; в) координационное число комплексообразователя. Напишите уравнения диссоциации комплексной соли в водном растворе и составьте выражение общей константы нестойкости комплексного иона.

1. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	8. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	15. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
2. $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	9. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	16. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
3. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	17. $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$
4. $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$	11. $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	18. $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$
5. $\text{K}[\text{AuCl}_4]$	12. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	19. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
6. $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	13. $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$	20. $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$
7. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	14. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	

Вопрос 5. Электрохимические процессы**Гальванический элемент**

Составьте гальванический элемент из двух электродов (активность ионов в растворе $a = 1$) и рассчитайте его ЭДС. Запишите электронно-ионные уравнения электродных процессов и ионно-молекулярное уравнение химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Определите направление перемещения электронов:

№	Электрод 1	Электрод 2
1.	$(\text{Pt})\text{H}_2 / \text{HCl}$	$\text{Zn} / \text{ZnCl}_2$
2.	$\text{Ag} / \text{AgNO}_3$	$(\text{Pt})\text{H}_2 / \text{HNO}_3$
3.	$\text{Ni} / \text{NiCl}_2$	$\text{Cu} / \text{CuCl}_2$
4.	$\text{Pb} / \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe} / \text{FeCl}_2$
5.	$\text{Cr} / \text{CrCl}_3$	$\text{Co} / \text{CoSO}_4$
6.	$\text{Zn} / \text{ZnCl}_2$	$\text{Cu} / \text{CuCl}_2$
7.	$\text{Cd} / \text{CdSO}_4$	$\text{Ni} / \text{NiSO}_4$
8.	$(\text{Pt})\text{H}_2 / \text{HCl}$	$\text{Co} / \text{CoCl}_2$
9.	$\text{Cu} / \text{CuSO}_4$	$\text{Cd} / \text{CdCl}_2$
10.	$\text{Fe} / \text{FeSO}_4$	$(\text{Pt})\text{H}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$

Электролиз

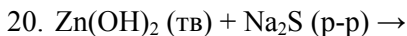
Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водных растворов солей (анод – инертный).

№ варианта	Электролит	pH	№ варианта	Электролит	pH
1	ZnSO ₄	<7	6	NaNO ₃	=7
2	KI	=7	7	FeSO ₄	<7
3	Pb(NO ₃) ₂	<7	8	NaI	=7
4	CuSO ₄	<7	9	KBr	<7
5	NaBr	<7	10	AgNO ₃	<7

8.3. Варианты домашнего задания по теме «Химическая термодинамика»

Вопрос 1. Рассчитайте тепловой эффект реакции и укажите, является она экзо- или эндотермической:

1. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{p-p}) + \text{H}_2\text{S} (\text{r}) \rightarrow$
2. $\text{FeO} (\text{тв}) + \text{HCl} (\text{p-p}) \rightarrow$
3. $\text{SO}_3 (\text{r}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \rightarrow$
4. $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{p-p}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{p-p}) \rightarrow$
5. $\text{AgNO}_3 (\text{p-p}) + \text{NaCl} (\text{p-p}) \rightarrow$
6. $\text{PbCl}_2 (\text{тв}) + \text{HI} (\text{p-p}) \rightarrow$
7. $\text{Ag}_2\text{O} (\text{тв}) + \text{HBr} (\text{p-p}) \rightarrow$
8. $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{p-p}) \rightarrow$
9. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{p-p}) + \text{K}_2\text{CO}_3 (\text{p-p}) \rightarrow$
10. $\text{BaCl}_2 (\text{p-p}) + \text{CO}_2 (\text{r}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \rightarrow$
11. $\text{CdO} (\text{тв}) + \text{HNO}_3 (\text{p-p}) \rightarrow$
12. $\text{NaOH} (\text{p-p}) + \text{SO}_2 (\text{r}) \rightarrow$
13. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 (\text{p-p}) + \text{KI} (\text{p-p}) \rightarrow$
14. $\text{CaCO}_3 (\text{тв}) + \text{CO}_2 (\text{r}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \rightarrow$
15. $\text{NaHCO}_3 (\text{p-p}) + \text{NaOH} (\text{p-p}) \rightarrow$
16. $\text{KHS} (\text{p-p}) + \text{KOH} (\text{p-p}) \rightarrow$
17. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 (\text{p-p}) + \text{NaOH} (\text{p-p}) \rightarrow$
18. $\text{P}_2\text{O}_5 (\text{тв}) + \text{KOH} (\text{p-p}) \rightarrow$
19. $\text{ZnSO}_4 (\text{p-p}) + \text{NaOH} (\text{p-p, мало}) \rightarrow$



Вопрос 2. Рассчитайте изменение энергии Гиббса процесса при стандартной и нестандартной температуре.

№ вар.	Реакция	t, °C
1	4HNO_3 (г) ↔ 4NO_2 (г) + O_2 (г) + $2\text{H}_2\text{O}$ (г)	150
2	2HNO_2 (г) ↔ NO_2 (г) + NO (г) + H_2O (г)	100
3	H_2SO_4 (ж) ↔ SO_3 (г) + H_2O (г)	350
4	$2\text{H}_3\text{BO}_3$ (кр) ↔ B_2O_3 (стекл) + $3\text{H}_2\text{O}$ (г)	175
5	H_2MoO_4 (кр) ↔ MoO_3 (кр) + H_2O (г)	500
6	Ca(OH)_2 (кр) ↔ CaO (кр) + H_2O (г)	600
7	2Y(OH)_3 (кр) ↔ Y_2O_3 (кр) + $3\text{H}_2\text{O}$ (г)	300
8	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (кр) ↔ UO_3 (кр) + H_2O (г)	400
9	NH_4OH (ж) ↔ NH_3 (г) + H_2O (ж)	50
10	2NaHCO_3 (кр) ↔ Na_2CO_3 (кр) + CO_2 (г) + H_2O (г)	150
11	PbC_2O_4 (кр) ↔ PbO (желт.) + CO (г) + CO_2 (г)	500
12	NH_4Cl (кр) ↔ NH_3 (г) + HCl (г)	360
13	NH_4HS (кр) ↔ NH_3 (г) + H_2S (г)	50
14	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (кр) ↔ Fe_2O_3 (кр) + 3SO_3 (г)	750
15	CdSO_4 (кр) ↔ CdO (кр) + SO_2 (г) + $0,5\text{O}_2$ (г)	1100
16	BaCO_3 (кр) ↔ BaO (кр) + CO_2 (г)	1500
17	BaSO_3 (кр) ↔ BaO (кр) + SO_2 (г)	900
18	AgNO_3 (кр) ↔ Ag (кр) + NO_2 (г) + $0,5\text{O}_2$ (г)	400
19	$\text{Ca(NO}_3)_2$ (кр) ↔ CaO (кр) + 2NO_2 (г) + $0,5\text{O}_2$ (г)	600
20	NaNO_3 (кр) ↔ NaNO_2 (кр) + $0,5\text{O}_2$ (г)	950

Вопрос 3. Определите температуру разложения вещества.

№ вар.	Вещество	Продукты разложения	№ вар.	Исходное вещество	Продукт
1	CaCO_3	CaO , CO_2	11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(газ)}$
2	CuO	Cu_2O , O_2	12	$\text{HNO}_3(\text{ж})$	$\text{HNO}_3(\text{газ})$
3	Mg(OH)_2	MgO , H_2O	13	Hg(ж)	Hg(газ)
4	$\text{H}_2\text{O(газ)}$	H_2 , O_2	14	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{газ})$
5	N_2O_4	NO_2	15	$\text{Br}_2(\text{ж})$	$\text{Br}_2(\text{газ})$

6	SO ₃	SO ₂ , O ₂	16	PbO(красн)	PbO(желт)
7	SO ₂ Cl ₂ (газ)	SO ₂ , Cl ₂	17	I ₂ (кр)	I ₂ (газ)
8	NH ₃ (газ)	N ₂ , H ₂	18	SnCl ₄ (ж)	SnCl ₄ (газ)
9	PbO ₂	Pb ₃ O ₄ , O ₂	19	H ₂ O(ж)	H ₂ O(газ)
10	Ag ₂ O	Ag, O ₂	20	UF ₆ (кр)	UF ₆ (газ)

8.4. Зачетные тесты

Вопрос 1. Составьте электронную формулу элемента в виде энергетических ячеек. Определите степени окисления данного элемента в указанных соединениях. Составьте структурные формулы. Для каждой химической связи укажите, к какому из атомов смещена электронная плотность; выделите ионные и ковалентные неполярные связи.

№ п/п	Элементы	Химические соединения
1	C	CO ₂ , NaHCO ₃
2	N	N ₂ , NH ₃
3	Pb	PbO ₂ , PbSO ₄
4	O	OF ₂ , NaOH
5	Cu	CuI, CuSO ₄
6	Si	SiH ₄ , Na ₂ SiO ₃
7	Br	Br ₂ , KBrO ₃
8	P	P ₂ O ₅ , Na ₃ PO ₄
9	Cr	Cr ₂ O ₃ , Na ₂ CrO ₄
10	S	Na ₂ SO ₃ , H ₂ S
11	Mn	MnO ₂ , KMnO ₄
12	Cl	Cl ₂ , HClO ₄
13	Ba	Ba(OH) ₂ , Ba ₃ (PO ₄) ₂
14	Fe	Fe ₂ O ₃ , Fe(NO ₃) ₃
15	As	As ₂ O ₃ , K ₃ AsO ₄
16	Al	Al ₂ (SO ₄) ₃ , AlH ₃
17	H	H ₂ , CaH ₂
18	O	O ₂ , Na ₂ SO ₄
19	F	F ₂ O, HF
20	I	I ₂ , KIO ₃

Вопрос 2. Допишите уравнения реакций, протекающих в водных растворах, расставьте коэффициенты и запишите уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Воспользуйтесь таблицей растворимости.

№ п/п	Реакции	№ п/п	Реакции
1	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$ $\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	11	$\text{Fe(OH)}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow$
2	$\text{AgNO}_3 + \text{NaBr} \rightarrow$ $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	12	$\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{BaO} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
3	$\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	13	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$
4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$	14	$\text{Pb(OH)}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
5	$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Al(OH)}_3 + \text{HCl} \rightarrow$	15	$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Al(OH)}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
6	$\text{AlCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	16	$\text{Zn(OH)}_2 + \text{HBr} \rightarrow$ $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
7	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ $\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	17	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ $\text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
8	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow$ $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$	18	$\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{KI} \rightarrow$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
9	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{Zn} + \text{CuCl}_2 \rightarrow$	19	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Ba(OH)}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$
10	$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{KOH} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$	20	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{ZnO} + \text{HCl} \rightarrow$

Вопрос 3. Методом электронного баланса определите стехиометрические коэффициенты в ОВР. Укажите окислитель и восстановитель. Напишите уравнения в ионно-молекулярной форме.

- $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$
- $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- $\text{NH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$

5. $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \dots$
6. $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \dots$
7. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$
8. $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
9. $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
10. $\text{KI} + \text{KBrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
11. $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \dots$
12. $\text{Zn} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \dots$
13. $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
14. $\text{SnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \dots$
15. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
16. $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \dots$
17. $\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow \text{AgNO}_3 + \dots$
18. $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
19. $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
20. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$

Вопрос 4. Какой из металлов будет корродировать в первую очередь в кислой среде при нарушении целостности покрытия?

№ п/п	Основной Ме/ /Ме покрытия	№ п/п	Основной Ме/ /Ме покрытия
1	Fe/Cr	11	Pb/Cu
2	Sn/Zn	12	Fe/Cu
3	Fe/Ni	13	Pb/Zn
4	Ni/Ag	14	Cu/Ni
5	Fe/Zn	15	Fe/Pb
6	Cu/Cr	16	Cu/Co
7	Fe/Ag	17	Fe/Zn
8	Cu/Zn	18	Fe/Co
9	Fe/Sn	19	Sn/Ag
10	Cu/Cd	20	Cd/Cu

9. Вопросы и типовые задания для подготовки к экзамену

I. Основы теории химии

1. Предмет и задачи химии. Место химии в системе фундаментальных наук. Основные понятия химии.

2. Электронное строение атома, квантовые числа, типы орбиталей. Порядок заполнения энергетических уровней и подуровней (минимум энергии, принцип Паули, правило Хунда, правило Клечковского).

Электронные формулы элементов. Формулы в виде энергетических ячеек. Валентность элемента для основного и возбужденного состояний атома.

3. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева (ПСЭ). Взаимосвязь химических свойств простых веществ с электронным строением атомов. Характер зависимостей радиусов атомов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ПСЭ. Металлы и неметаллы.

4. Химическая связь. Основные виды (ковалентная, ионная, донорно-акцепторная, водородная и металлическая) и характеристики (энергия, длина, направленность, полярность и поляризуемость) химической связи. Взаимосвязь вида, свойств химической связи и электроотрицательности элементов.

Степень окисления. Структурные формулы молекул.

5. Энергетические эффекты химических реакций. Законы термодинамики. Энтальпия, энтропия, энергия Гиббса. Определение направления самопроизвольных химических процессов. Расчет термодинамических функций химических реакций по справочным данным. Оценка реакционной способности и устойчивости веществ.

6. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Типы ОВР: межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирования. Окислители, восстановители. ЭДС и энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции.

Влияние характера среды раствора (рН) на окислительно-восстановительные реакции.

7. Химическое равновесие. Закон действия масс. Термодинамическая и концентрационная константы равновесия. Химическое

равновесие в гетерогенных системах. Производство растворимости. Связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия. Принцип Ле-Шателье. Факторы, влияющие на равновесие. 3

8. Химическая кинетика. Скорость химической реакции и закон действия масс. Порядок и молекулярность реакции. Кинетическое уравнение реакции первого порядка. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Понятие о катализе.

9. Растворы. Способы выражения концентрации. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация. Константа и степень диссоциации слабых электролитов. Закон разбавления Оствальда.

10. Гидролиз. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Гидролиз солей. Ступенчатый гидролиз. Константа и степень гидролиза. Условия подавления и усиления гидролиза.

11. Коллоидные растворы. Дисперсные системы и области их применения. Строение мицеллы. Правило Пескова – Фаянса. Адсорбция. Свойства коллоидных растворов (агрегативная и кинетическая устойчивость, седиментация, коагуляция, оптические и электрические свойства). Методы получения и разрушения коллоидных систем.

12. Комплексные соединения. Типичные комплексообразователи и лиганды. Координационное число (КЧ). Дентатность. Константа нестойкости. Разрушение комплексов с использованием реакций осаждения.

13. Электрохимические процессы. Двойной электрический слой, электродный потенциал. Гальванический элемент, электродвижущая сила. Уравнение Нернста. Определение направления химических процессов по ЭДС реакции.

14. Электролиз водных растворов. Последовательность разряда ионов на катоде и аноде.

Коррозия металлов. Виды коррозии. Примеры коррозии в системах: цинк – медь, железо – цинк. Методы защиты от коррозии.

II. Свойства элементов и их соединений

1. Водород. Особенности его положения в Периодической системе Д.И. Менделеева. Изотопы водорода. Химические свойства водорода. Применение водорода и его соединений.

2. Свойства s- и d-металлов I и II групп. Сравнение строения и реакционной способности. Методы получения, области применения.

3. Свойства 3d- и 4f-элементов. Особенности свойств скандия. Лантаноиды. Лантаноидное сжатие. Зависимость химических свойств лантаноидов от их степени окисления. Свойства церия и европия. Основные методы их разделения. Области применения РЗЭ и их соединений.

4. Свойства 5f-элементов (актиноидов). Особенности электронного строения. Свойства тория, урана и их соединений. Свойства химических соединений актиноидов в различных степенях окисления.

5. Методы разделения элементов. Краткая характеристика методов осаждения, экстракции, ионного обмена. Применение транспортных химических реакций для получения металлов высокой степени чистоты.

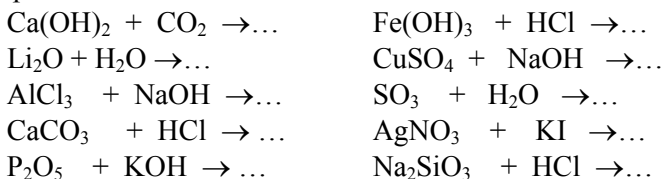
III. Типовые упражнения

1. Определите последовательность заполнения электронных орбиталей, характеризующихся суммами $n+l$, равными 4; 5; 6; 7.

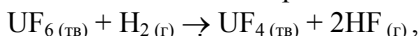
2. Составьте электронные формулы элементов (полные и сокращенные в виде энергетических ячеек) с зарядами ядер 17; 21; 47; 58; 92. Укажите тип элемента, назовите его электронные аналоги. Определите высшую степень окисления элемента. Приведите значения квантовых чисел для возбужденного состояния атома, соответствующего максимальной валентности.

3. Составьте структурные формулы соединений H_2O_2 , $K_2U_2O_7$, H_2SO_4 , $CaCO_3$, UO_2SO_4 , UO_3 , U_3O_8 , $KClO_3$, NaH_2PO_4 , $K_2C_2O_4$. Укажите степени окисления элементов. С использованием значений относительных электроотрицательностей определите типы химических связей в этих соединениях.

4. Допишите уравнения реакций, протекающих в водных растворах, расставьте коэффициенты и запишите уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Воспользуйтесь таблицей растворимости.



5. Рассчитайте $\rightarrow \Delta H^0$ реакции



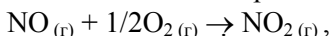
если теплоты образования UF_6 , UF_4 , HF соответственно равны -2188,2; -1910,4; -273,3 кДж/моль.

6. Оцените $T_{\text{разл}}$ для реакции



если $\rightarrow \Delta H^0_{\text{реакц}} = 176,0$ кДж/моль, $\Delta S^0_{\text{реакц}} = 284,5$ Дж/(моль·К).

7. Рассчитайте ΔG^0 реакции по значениям $\Delta G^0_{\text{обр}}$ веществ:



если $\Delta G^0_{\text{обр}}$ NO , O_2 , NO_2 соответственно равны 126,8; 0; 51,8 кДж/моль.

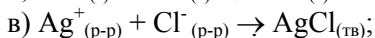
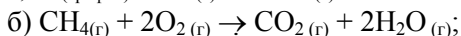
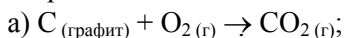
8. Определите молярную концентрацию H_2SO_4 , если на титрование 10 мл раствора пошло 20 мл раствора NaOH концентрацией 0,1 моль/л.

9. Рассчитайте, какую массу NaCl необходимо взять для приготовления 500 мл раствора с концентрацией 0,2 моль/л.

10. Используя закон действия масс, определите, во сколько раз изменится скорость простой реакции $\text{O}_2 \uparrow + 2\text{NO} \uparrow \rightarrow 2\text{NO}_2 \uparrow$:

а) при трехкратном разбавлении; б) при уменьшении $[\text{NO}]$ в 2 раза; в) при увеличении $[\text{O}_2]$ в 5 раз. Укажите молекулярность, частный и общий порядок реакции.

11. Выделите среди перечисленных ниже реакций группу быстрых и группу медленных реакций, исходя из природы реагирующих частиц. Приблизительно оцените величину энергии активации каждой реакции:

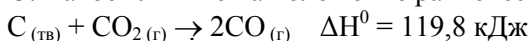


- г) $\text{OH}^-_{(p-p)} + \text{H}^+_{(p-p)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$;
 д) $\text{KOH}_{(p-p)} + \text{HCl}_{(p-p)} \rightarrow \text{KCl}_{(p-p)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$;
 е) $\text{H}^{\cdot}_{(r)} + \text{H}^{\cdot}_{(r)} \rightarrow \text{H}_{2(r)}$;
 ж) $\text{Cl}^{\cdot}_{(r)} + \text{Cl}^{\cdot}_{(r)} \rightarrow \text{Cl}_{2(r)}$.

12. Напишите выражения констант равновесия и приведите их названия для следующих физико-химических процессов:

- а) $\text{CO}_3^{2-}_{(p-p)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{HCO}_3^-_{(p-p)} + \text{OH}^-_{(p-p)}$;
 б) $\text{Ag}_3\text{PO}_4_{(тв)} \rightarrow 3\text{Ag}^+_{(p-p)} + \text{PO}_4^{3-}_{(p-p)}$;
 в) $\text{H}_2\text{SO}_3_{(p-p)} \rightarrow \text{HSO}_3^-_{(p-p)} + \text{H}^+_{(p-p)}$;
 г) $\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{H}^+_{(гидратир)} + \text{OH}^-_{(гидратир)}$;
 д) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(p-p)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(p-p)} + 4\text{NH}_3_{(p-p)}$.

13. Какое влияние на положение равновесия реакции



окажет:

- а) добавление $\text{CO}_{2(r)}$; б) сжатие системы;
 в) добавление $\text{C}_{(тв)}$; г) введение катализатора;
 д) подвод теплоты; е) удаление $\text{CO}_{(r)}$?

14. Оцените pH водных растворов следующих солей: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , FeCl_3 , CuSO_4 , KCN , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Li_3PO_4 . Напишите молекулярные, ионные уравнения реакций и выражения для константы гидролиза.

15. Какие процессы протекают при смешивании растворов FeCl_3 и NaCN ? Напишите уравнения в молекулярной форме.

16. Как будут протекать реакции гидролиза CrCl_3 , если в раствор добавить металлический магний?

17. Определите, чему равны заряды комплексных ионов, степени окисления и координационное число комплексообразователей в соединениях $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах, выражение для констант нестойкости комплексного иона.

18. Рассчитайте молярную концентрацию ионов комплексообразователя и лиганда в 0,02 М растворе комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, содержащем избыток 0,1 моль/л KI, $K_H([\text{HgI}_4]^{2-}) = 1,5 \cdot 10^{-31}$.

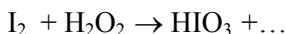
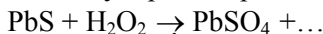
19. Составьте уравнения следующих реакций:



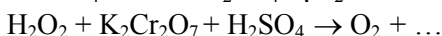
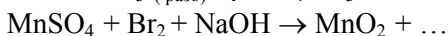
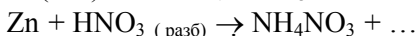
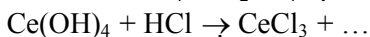
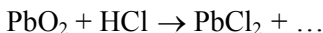


в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Объясните влияние среды на восстановление ионов марганца.

20. Допишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты, укажите, какую роль играет в каждом случае H_2O_2 :



21. Допишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворе, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель; определите направление самопроизвольного протекания ОВР.



22. Составьте из двух электродов гальванический элемент. Напишите уравнения реакций на катоде и аноде, а также суммарное уравнение токообразующей реакции. Используя значения стандартных электродных потенциалов, рассчитайте ЭДС: а) Zn/ZnSO_4 , Cu/CuSO_4 ; б) Ag/AgNO_3 , $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; в) Pt , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, Cu/CuCl_2 ; г) Zn/ZnCl_2 , Ni/NiCl_2 .

23. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора NaBr при $\text{pH} < 7$. Анод – графит.

24. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора KOH (анод – инертный).

25. Железо, погруженное в разбавленный раствор соляной кислоты, растворяется медленно. Изменится ли скорость растворения, если железо находится в контакте с медью или цинком? Напишите схемы происходящих процессов электрохимической коррозии.

26. Разберите механизм коррозии в системах Fe – Sn и Fe – Zn. Коррозионная среда – водный раствор с $\text{pH} < 7$.

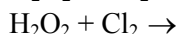
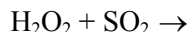
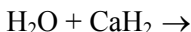
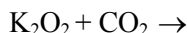
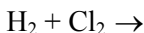
27. Приведите уравнения химических реакций, которые могут быть использованы для разделения соединений тория (IV) и гадолиния (III), исходно находящихся в водном растворе.

28. Какие химические реакции могут быть использованы для разделения соединений скандия и лантана?

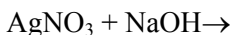
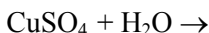
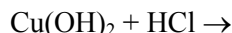
29. Приведите примеры химических реакций, которые можно использовать для разделения соединений урана и тория, урана и лантана.

IV. Химические свойства элементов и их соединений

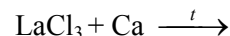
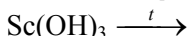
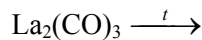
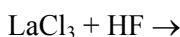
s-элементы

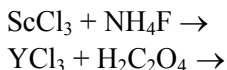
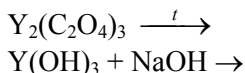


d-элементы I группы



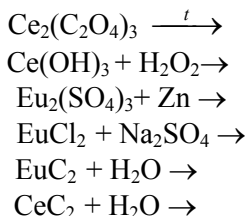
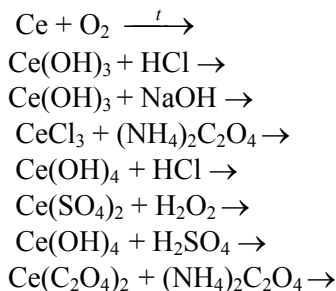
d-элементы III группы





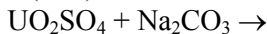
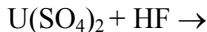
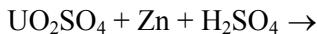
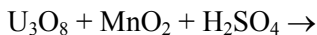
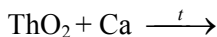
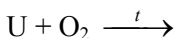
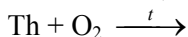
КЧ = 6

f-элементы (лантаноиды)

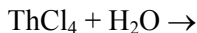


КЧ=8

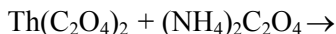
f-элементы (актиноиды)



КЧ = 8



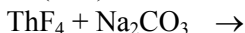
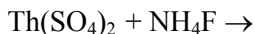
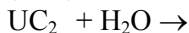
КЧ = 8



КЧ = 8



КЧ = 8



КЧ = 8

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Энергия разрыва связей при 0 К двухатомных молекул

Молекула	E_0 , кДж/моль	Молекула	E_0 , кДж/моль	Молекула	E_0 , кДж/моль
Br ₂	190,1	HBr	362,5	NO	626,8
CO	1072	HCl	427,8	O ₂	493,6
CaF	531,1	HF	566,3	P ₂	485,6
Cl ₂	239,2	HI	294,5	S ₂	422,6
F ₂	154,8	I ₂	148,8	SiN	500
H ₂	432,2	N ₂	941,6		

Таблица 2

Энергия разрыва связей (энергия диссоциации) в молекулах и радикалах газообразных веществ при 298 К в основном состоянии

Вещество	Продукты диссоци- ации	E_0 , кДж/моль	Вещество	Продукты диссоци- ации	E_0 , кДж/моль
CH ₄	CH ₃ , H	435,1	CH ₃ Cl	CH ₃ , Cl	349,8
C ₂ H ₂	C ₂ H, H	502,1	H ₂ O	OH, H	498,7
	CH, CH	962,3	NH ₃	NH ₂ , H	438,1
C ₂ H ₄	C ₂ H ₃ , H	443,5	N ₂ O ₄	NO ₂ , NO ₂	57,4
	CH ₂ , CH ₂	711,7	N ₂ O	N ₂ , O	167,4
C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ , H	410,5	O ₃	O ₂ , O	107,1
C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ , H	457,3	SiO ₂	SiO, O	472,8

Таблица 3

Энергия кристаллической решетки (ΔH_{298} , кДж/моль)

Кати- оны	Анионы							
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	H ⁻	O ²⁻	OH ⁻	S ²⁻
Li ⁺	1044,3	862,3	819,6	764,6	923,0	-	-	-
Na ⁺	925,9	788,3	753,1	705,8	810,0	-	-	-
Cu ²⁺	-	2763,9	-	-	-	4144,7	-	3726,3
Ca ²⁺	2613,3	2240,9	2157,3	2065,2	-	3533,8	2584,0	3107,0
Ba ²⁺	2316,2	2023,4	1952,5	1847,6	-	3140,5	2299,5	2738,8
Zn ²⁺	-	2688,6	2051,0	2596,6	-	4061,0	-	3441,7

Таблица 4

Относительные электроотрицательности атомов (ЭО) в молекулах
 (для приближенных расчетов можно использовать значения ЭО
 без учета степени окисления элемента)

Z	Элемент	ЭО	Z	Элемент	ЭО
1	Водород	2,2	42	Молибден	1,6(+4); 2,1(+6)
3	Литий	1,0	43	Технеций	1,9
4	Бериллий	1,5	44	Рутений	2,2(+2)
5	Бор	2,0	45	Родий	2,2(+2)
6	Углерод	2,6	46	Палладий	2,2(+2)
7	Азот	3,0	47	Серебро	1,9
8	Кислород	3,5	48	Кадмий	1,7
9	Фтор	4,0	49	Индий	1,8
11	Натрий	0,9	50	Олово	1,8(+2); 1,9(+4)
12	Магний	1,3	51	Сурьма	1,8(+3); 2,1(+5)
13	Алюминий	1,6	52	Теллур	2,1
14	Кремний	1,8	53	Иод	2,6
15	Фосфор	2,1	55	Цезий	0,75
16	Сера	2,6	56	Барий	0,90
17	Хлор	3,1	57	Лантан	1,1
19	Калий	0,8	58	Церий	1,2
20	Кальций	1,0	63	Европий	1,2
21	Скандий	1,3	64	Гадолиний	1,3
22	Титан	1,3(+3); 1,6(+4)	65	Тербий	1,3
23	Ванадий	1,4(+3); 1,7(+4); 1,9(+5)	70	Иттербий	1,2
24	Хром	1,6(+3); 2,4(+6)	71	Лютеций	1,3
25	Марганец	1,4(+2); 2,5(+7)	72	Гафний	1,3
26	Железо	1,8(+2); 1,9(+3)	73	Тантал	1,3(+3); 1,7(+5)
27	Кобальт	1,8(+2); 2,0(+3)	74	Вольфрам	1,6(+4); 2,0(+6)

Окончание табл. 4

28	Никель	1,8(+2); 2,0(+3)	75	Рений	1,9
29	Медь	1,9(+1); 2,0(+2)	79	Золото	2,4
30	Цинк	1,6	80	Ртуть	1,9
31	Галлий	1,7	82	Свинец	1,6(+2); 1,8(+4)
32	Германий	1,9	83	Висмут	1,8
33	Мышьяк	2,0	87	Франций	0,7
34	Селен	2,5	88	Радий	0,9
35	Бром	2,9	90	Торий	1,4(+4)
37	Рубидий	0,8	91	Протактиний	1,3(+3); 1,7(+5)
38	Стронций	1,0	92	Уран	1,4(+4); 1,9(+6)
39	Иттрий	1,2	93	Нептуний	1,4(+4); 1,9(+6)
40	Цирконий	1,4	94	Плутоний	1,3
41	Ниобий	1,6(+3)	97	Берклий	1,3

Таблица 5

Стандартные энтропии (S_{298}^0), энтальпии образования ($\Delta H_{обр,298}^0$) и энергии Гиббса образования ($\Delta G_{обр,298}^0$) некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{обр,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{обр,298}^0$, кДж/моль
Простые вещества			
Ag(кр)	0	42,55	0
Al(кр)	0	28,33	0
Au(кр)	0	47,40	0
B(кр)	0	5,86	0
Ba(кр)	0	60,67	0
Be(кр)	0	9,54	0
Bi(кр)	0	56,90	0
Br ₂ (ж)	0	152,21	0
Br ₂ (г)	30,91	245,37	3,14

Продолжение табл. 5

Вещество	$\Delta H_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль
C(алмаз)	1,83	2,37	2,83
C(графит)	0	5,74	0
Ca(кр)	0	41,63	0
Cd(кр)	0	51,76	0
Cl ₂ (г)	0	222,98	0
Co(кр)	0	30,04	0
Cr(кр)	0	23,64	0
Cu(кр)	0	33,14	0
F ₂ (г)	0	202,67	0
Fe(кр)	0	27,15	0
Ge(кр)	0	31,09	0
H ₂ (г)	0	130,52	0
Hg(ж)	0	75,90	0
Hg(г)	61,0	175,0	31,0
I ₂ (кр)	0	116,14	0
I ₂ (г)	62,43	260,60	19,39
K(кр)	0	64,18	0
La(кр)	0	56,90	0
Li(кр)	0	28,24	0
Mg(кр)	0	32,68	0
Mn(кр)	0	32,01	0
N ₂ (г)	0	191,50	0
Na(кр)	0	51,21	0
Na(ж)	2,60	–	–
Ni(кр)	0	29,87	0
O ₂ (г)	0	205,04	0
O ₃ (г)	-142,26	238,82	162,76
P(бел)	0	41,09	0
Pb(кр)	0	64,81	0
S(ромб)	0	31,92	0
Sb(кр)	0	45,69	0
Sc(кр)	0	37,62	0
Se(кр)	0	42,44	0
Si(кр)	0	18,83	0
Sn(бел)	0	51,55	0
Th(кр)	0	53,39	0

Продолжение табл. 5

Вещество	$\Delta H_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль
Ti(кр)	0	30,63	0
U(кр)	0	50,29	0
Zn(кр)	0	41,63	0
Zr(кр)	0	38,99	0
Неорганические соединения			
AgBr(кр)	-100,42	107,11	-97,02
AgCl(кр)	-126,78	96,23	-109,54
AgI(кр)	-61,92	115,48	-66,35
AgNO ₃ (кр)	-124,52	140,92	-33,6
Ag ₂ O(кр)	-30,54	121,75	-10,9
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1675,69	50,92	-1582,27
AsCl ₃ (г)	-270,34	328,82	-258,04
As ₂ O ₃ (клаудетит)	-653,37	122,72	-577,03
As ₂ O ₃ (арсенолит)	-656,89	108,32	-576,16
B ₂ O ₃ (стекл)	-1254	80,8	-
BaCO ₃ (кр)	-1210,85	112,13	-1132,77
Ba(NO ₃) ₂ (кр)	-992,07	213,8	-797,23
BaO(кр)	-553,54	70,29	-525,84
Ba(OH) ₂ (кр)	-943,49	100,83	-855,42
BaSO ₃ (кр)	-1061	119,5	-
BaSO ₄ (кр)	-1458,88	132,21	-1348,43
Ba ₃ (PO ₄) ₂ (кр)	-4178,43	-	-3951,37
CO(г)	-110,53	197,55	-137,15
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	-394,37
CaCO ₃ (кальцит)	-1206,83	91,71	-1128,35
CaCl ₂ (кр)	-795,92	108,37	-749,34
CaF ₂ (кр)	-1220,89	68,45	-1168,46
Ca(NO ₃) ₂ (кр)	-938,76	193,3	-743,49
CaO(кр)	-635,09	38,07	-603,46
CdSO ₄ (кр)	-934,41	123,05	-
Ca(OH) ₂ (кр)	-985,12	83,39	-897,52
CdCl ₂ (кр)	-390,79	115,27	-343,24
CdO(кр)	-258,99	54,81	-229,33
CrCl ₃ (кр)	-556,47	123,01	-486,37
CuCl ₂ (кр)	-205,85	108,07	-161,71
CuO(кр)	-162	42,63	-134,36

Продолжение табл. 5

Вещество	$\Delta H_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль
Cu ₂ O(кр)	-173,18	92,93	-150,56
Eu ₂ O ₃ (кр)	-1662,72	146,44	-1568,16
Fe(OH) ₂ (кр)	-569,02	—	-483,84
Fe(OH) ₃ (кр)	-825,50	120,50	-695,80
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (кр)	-2584	282,8	-
GeO ₂ (тетраг.)	-580,15	39,71	-521,59
H ₃ BO ₃ (кр)	-1094	88,74	-
HBr(г)	-36,38	198,58	-53,43
HCl(г)	-92,31	186,79	-95,3
HI(г)	26,36	206,48	1,58
H ₂ MoO ₄ (кр)	-1046,1	159	-
HNO ₂ (г)	-79,42	253,7	-
HNO ₃ (ж)	-173	156,16	-79,9
HNO ₃ (г)	-135	267	-75
H ₂ O(кр)	-291,85	39,33	—
H ₂ O(ж)	-285,83	69,95	-237,23
H ₂ O(г)	-241,81	188,72	-228,61
H ₂ O ₂ (ж)	-187,66	109,6	-120,52
H ₂ O ₂ (г)	-135,88	234,41	-105,74
H ₃ PO ₄ (ж)	-1266,90	200,83	-1134,0
H ₂ S(г)	-20,6	205,7	-33,5
H ₂ SO ₄ (ж)	-813,99	156,9	-690,14
HgO(кр)	-90	70	-58
HgBr ₂ (кр)	-225	146	-179
KCl(кр)	-436,68	82,55	-408,93
KClO ₃ (кр)	-391,2	142,97	-289,8
KI(кр)	-327,9	106,4	-323,18
KMnO ₄ (кр)	-828,89	171,54	-729,14
KOH(кр)	-424,72	79,28	-379,14
K ₂ CrO ₄ (кр)	-1385,74	200	-1277,84
K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр)	-2067,27	291,21	-1887,85
K ₂ SO ₄ (кр)	-1433,69	175,56	-1316,04
La ₂ (CO ₃) ₃ (кр)	-3446,70	—	-2950,5
La(OH) ₃ (кр)	-1360,8	125,6	-1230,9
La ₂ O ₃ (кр)	-1796,2	127,3	-1708,3
MgCO ₃ (кр)	-1095,85	65,1	-1012,15

Продолжение табл. 5

Вещество	$\Delta H_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль
MgCl ₂ (кр)	-644,8	89,54	-595,3
MgO(кр)	-601,49	27,07	-569,27
Mg(OH) ₂ (кр)	-925	63	-834
MgSO ₄ ·6H ₂ O(кр)	-3089,5	348,1	-2635,1
MnCO ₃ (кр)	-881,66	109,54	-811,4
MnCl ₂ (кр)	-481,16	118,24	-440,41
MnO(кр)	-385,1	61,5	-363,34
MnO ₂ (кр)	-521,49	53,14	-466,68
MoO ₃ (кр)	-745,2	77,74	-
NH ₃ (ж)	-69,8	-	-
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	-16,48
NH ₄ Cl(кр)	-314,2	95,8	-
NH ₄ OH(ж)	-380,86	165,4	-
NH ₄ HS(кр)	-156,75	98,23	-
NO(г)	91,26	210,64	87,58
NO ₂ (г)	34,19	240,06	52,29
N ₂ O ₄ (г)	11,11	304,35	99,68
NOCl(г)	52,6	263,5	66,35
NaOH(кр)	-426,35	64,43	-380,29
Na ₂ CO ₃ (кр)	-1130,8	138,8	-1048,2
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O(кр)	-4077	2172	-3906
NaHCO ₃ (кр)	-947,7	102	-
NaNO ₂ (кр)	-359	106	-
NaNO ₃ (кр)	-466,7	116	-
Na ₂ O(кр)	-417,98	75,06	-379,26
Na ₂ SO ₃ (кр)	-1089,43	146,02	-1001,21
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(кр)	-4324,75	591,87	-3644,09
Na ₂ SiO ₃ (кр)	-1561,43	113,76	-1467,5
Na ₂ SiO ₃ (ж)	51,8	-	-
Na ₂ SiO ₃ (стекл)	-1541,64	-	-
PH ₃ (г)	17,14	209,96	13,13
P ₂ O ₅ (кр)	-1507,2	140,3	-1371,7
PbBr ₂ (кр)	-282,42	161,75	-265,94
PbCO ₃ (кр)	-699,56	130,96	-625,87
PbC ₂ O ₄ (кр)	-862,08	145,88	-
PbCl ₂ (кр)	-359,82	135,98	-314,56

Продолжение табл. 5

Вещество	$\Delta H_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль
PbI ₂ (кр)	-175,23	175,35	-173,56
PbO(желт)	-217,61	68,7	-188,2
PbO(красн)	-219,28	66,11	-189,1
PbO ₂ (кр)	-276,56	71,92	-217,55
Pb ₃ O ₄ (кр)	-723,41	211,29	-606,17
Pb(OH) ₂ (кр)	-545	88	-452
PbS(кр)	-100,42	91,21	-98,77
PbSO ₄ (кр)	-920,48	148,57	-813,67
SO ₂ (г)	-296,9	248,07	-300,21
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	-371,17
SO ₂ Cl ₂ (ж)	-378	210	-365
SO ₂ Cl ₂ (г)	-364	312	-320
ScCl ₂ (кр)	-606,1	–	–
ScCl ₃ (кр)	-898,7	122,07	-859,83
SiO ₂ (кварц)	-910,94	41,84	-856,67
SiO ₂ (стекл)	-903,49	46,86	-850,71
SnCl ₂ (кр)	-330,95	131,8	-288,4
SnCl ₄ (ж)	-528,86	258,99	-457,74
SnCl ₄ (г)	-489,11	364,84	-449,55
SnO(кр)	-285,98	56,48	-256,88
SnO ₂ (кр)	-580,74	52,3	-519,83
TiO ₂ (рутил)	-944,75	50,33	-889,49
TiO ₂ (анатаз)	-933,03	49,92	-877,65
Y ₂ (CO ₃) ₃ (кр)	-3303,90	–	-2962,30
Y(OH) ₃ (кр)	-1431,1	113	-1301,3
Y ₂ O ₃ (кр)	-1906,3	99,2	-1817,6
UF ₄ (кр)	-1910,37	151,67	-1819,74
UF ₆ (г)	-2138,61	377,98	-2055,03
UF ₆ (кр)	-2188,23	227,61	-2059,82
UO ₂ (кр)	-1084,91	77,82	-1031,98
UO ₃ (кр)	-1218,9	98,52	-
U ₃ O ₈ (кр)	-3574,81	282,42	-3369,5
UO ₂ (OH) ₂ (кр)	-1536,15	137,9	-
ZnCO ₃ (кр)	-812,53	80,33	-730,66
ZnO(кр)	-348,11	43,51	-318,1
ZnS(кр)	-205,18	57,66	-200,44

Продолжение табл. 5

Вещество	$\Delta H_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль
ZnSO ₄ (кр)	-981,36	110,54	-870,12
Zn(OH) ₂ (кр)	-645,43	76,99	-555,92
ZrCl ₄ (кр)	-979,77	181,42	-889,27
Органические соединения			
CH ₄ (г)	-74,85	186,27	-50,85
C ₂ H ₄ (г)	52,30	219,45	68,14
CH ₃ COOH(г)	-434,84	282,50	-376,68
C ₂ H ₅ OH(г)	-234,80	281,38	
C ₂ H ₅ OH(ж)	-276,98	160,67	-174,15
Ионы в водных растворах			
Ag ⁺	105,75	73,39	77,10
Al ³⁺	-529,99	-301,25	-489,80
AsO ₄ ³⁻	-890,06	-167,28	-648,93
Ba ²⁺	-524,05	8,79	-547,50
Br ⁻	-121,50	82,84	-104,04
BrO ₃ ⁻	-65,0	164,0	20,0
CH ₃ COO ⁻	-485,64	87,58	-369,37
CN ⁻	150,62	96,45	171,58
CNS ⁻	74,27	146,05	89,96
CO ₃ ²⁻	-676,64	-56,04	-527,6
Ca ²⁺	-542,66	-55,23	-552,7
Cd ²⁺	-75,31	-70,92	-77,65
Ce ³⁺	-698	-201	-676
Cl ⁻	-167,07	56,74	-131,29
ClO ₃ ⁻	-98,35	163,2	-2,6
Cr ²⁺	-138,91	41,87	-183,26
Cr ³⁺	-235,98	-215,48	-223,06
CrO ₄ ²⁻	-875,42	46,02	-720,91
Cr ₂ O ₇ ²⁻	-1490,93	270,39	-1295,62
Cu ⁺	72,8	44,35	50
Cu ²⁺	66,94	-92,72	65,56

Продолжение табл. 5

Вещество	$\Delta H_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-346,52	280,5	-111,51
Eu^{3+}	-608,77	-221,75	-557,81
Fe^{2+}	-87,86	-113,39	-84,88
Fe^{3+}	-47,7	-293,3	-10,53
H^+	0	0	0
HCO_3^-	-691,28	92,57	-586,56
HPO_4^{2-}	-1292,14	-33,47	-1089,28
HS^-	-17,57	62,76	12,15
HSO_3^-	-627,98	132,38	-527,32
HSO_4^-	-887,77	127,97	-755,23
Hg^{2+}	171	-32	164
I^-	-56,9	106,69	-51,94
La^{3+}	-707,60	-220,20	-683,30
MnO_4^{2-}	–	191	-449
NH_4^+	-132,8	112,84	-79,52
NO_2^-	-104,6	139,85	-37,16
NO_3^-	-207,38	146,94	-111,49
Na^+	-240,3	58,41	-261,9
OH^-	-230,02	-10,71	-157,35
PO_4^{3-}	-1277,38	-220,29	-1018,81
Pb^{2+}	-1,18	-24,32	11,82
S^{2-}	32,64	-14,52	85,4
SO_3^{2-}	-638,27	-38,28	-486,73
SO_4^{2-}	-909,26	18,2	-743,99
Se^{2-}	64	-46	129
Sn^{2+}	-10,23	-25,26	-26,24
Th^{4+}	-760	-330	-724

Окончание табл. 5

U^{3+}	-514,63	-125,52	-520,59
U^{4+}	-590,15	-382,62	-538,91
UO_2^{2+}	-1018,66	-89,68	-954,71
Y^{3+}	-723,90	-267,90	-689,20
Zn^{2+}	-153,64	-110,62	-147,16

Таблица 6

Общие константы нестойкости комплексных ионов

Вещество	K_H	Вещество	K_H
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$[Cu(OH)_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-17}$
$[Ag(OH)_3]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$[Fe(OH)_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
$[AgI_4]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{-14}$	$[Fe(OH)_4]^-$	$4,0 \cdot 10^{-35}$
$[Ag(SCN)_4]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$[Fe(SCN)_6]^{3-}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
$[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,3 \cdot 10^{-37}$
$[Ag(CN)_4]^{3-}$	$3,8 \cdot 10^{-20}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{-44}$
$[Al(OH)_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-33}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[AlF_6]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	$[Th(OH)_4]^0$	$7,9 \cdot 10^{-41}$
$[Au(NH_3)_2]^+$	$1,0 \cdot 10^{-27}$	$[U(OH)_4]^0$	$2,0 \cdot 10^{-46}$
$[Au(CN)_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$	$[UO_2(OH)_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-33}$
Вещество	K_H	Вещество	K_H
$[Au(CN)_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-56}$	$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$	$5,0 \cdot 10^{-19}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$7,8 \cdot 10^{-18}$	$[UF_6]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-25}$
$[Cr(OH)_4]^-$	$2,5 \cdot 10^{-29}$	$[UO_2F_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$9,3 \cdot 10^{-13}$		

Таблица 7

**Произведение растворимости малорастворимых соединений (ПР)
в воде при 293 К**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	KClO ₄	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	K ₃ [Ca(NO ₂) ₄]	$4,3 \cdot 10^{-10}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	La ₂ (CO ₃) ₃	$4,0 \cdot 10^{-34}$

Окончание табл. 7

AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$1,0 \cdot 10^{-25}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	Li_2CO_3	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Ag_2SO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$	LiF	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-34}$	$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
BaCO_3	$4,0 \cdot 10^{-10}$	NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,0 \cdot 10^{-39}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbBr_2	$9,1 \cdot 10^{-6}$
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	PbC_2O_4	$4,8 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CdCO_3	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	$1,1 \cdot 10^{-25}$
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$2,5 \cdot 10^{-29}$	$\text{Th}(\text{OH})_4$	$2,0 \cdot 10^{-50}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$	$7,6 \cdot 10^{-79}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$8,3 \cdot 10^{-20}$	$(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$7,1 \cdot 10^{-14}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	UO_2CO_3	$1,9 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$4,4 \cdot 10^{-23}$
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-34}$	$\text{U}(\text{OH})_4$	$6,3 \cdot 10^{-55}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
Вещество	ПР	Вещество	ПР
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	$7,9 \cdot 10^{-55}$
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	$1,0 \cdot 10^{-132}$
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$3,0 \cdot 10^{-41}$		

Таблица 8

Константы диссоциации слабых кислот и оснований

Электролит	Константа диссоциации		
	K_1	K_2	K_3
Кислоты			
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	–	–
H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	–	–

Электролит	Константа диссоциации		
	K_1	K_2	K_3
HBrO	$2,5 \cdot 10^{-9}$	–	–
HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	–	–
H ₂ CO ₃	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	–
H ₂ C ₂ O ₄	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	–
HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	–	–
H ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	–
H ₂ Cr ₂ O ₇		$2,3 \cdot 10^{-2}$	–
HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	–	–
HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	–	–
HIO ₃	$1,6 \cdot 10^{-1}$	–	–
HNO ₂	$5,1 \cdot 10^{-4}$	–	–
H ₂ O ₂	$2,0 \cdot 10^{-12}$	–	–
H ₃ PO ₄	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
H ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	–
H ₂ SO ₃	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	–
H ₂ SiO ₃	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	
H ₄ SiO ₄	$1,3 \cdot 10^{-11}$	–	–
Основания			
AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$	–	–
Al(OH) ₃	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Ca(OH) ₂		$4,0 \cdot 10^{-2}$	–
Cd(OH) ₂	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	–
Ce(OH) ₃	–	–	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cr(OH) ₃	–	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$8,9 \cdot 10^{-11}$
Cu(OH) ₂	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-14}$	–
Fe(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	–
Fe(OH) ₃	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
Hf(OH) ₄	$3,2 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-14}$	–
La(OH) ₃	–	–	$5,0 \cdot 10^{-4}$
NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	–	–
Pb(OH) ₂	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	–
Th(OH) ₄	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
U(OH) ₄	–	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$

Окончание табл. 8

$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	–
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	–
$\text{Zr}(\text{OH})_4$	$6,5 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	–

Таблица 9

Равновесные потенциалы выделения водорода и кислорода

pH	Уравнения электродных реакций	Электродный потенциал, В
pH < 7	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0
pH < 7	$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	1,226
pH = 7	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,413
pH = 7	$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	0,814
pH > 7	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
pH > 7	$4\text{OH}^- - 4\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,401

Таблица 10

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

Элемент	Реакция	pH	E, В
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}\downarrow$		0,799
	$\text{AgCl}\downarrow + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}\downarrow + \text{Cl}$		0,22
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}\downarrow$	<7	-1,622
	$\text{Al}^{+3} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}\downarrow$	>7	-2,35
As	$\text{As}^{+5} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{As}^{+3}$	<7	0,56
	$\text{As}^{+5} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{As}^{+3}$	>7	-0,71
Au	$\text{Au}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au}\downarrow$		1,68
	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}\downarrow$		1,498
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ba}\downarrow$		-2,906
Be	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Be}\downarrow$		-1,847
Bi	$\text{Bi}^{+5} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+}$	<7	1,80
	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}\downarrow$	<7	0,371
	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}\downarrow$	>7	-0,46
Br	$\text{Br}_2 + \text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$		1,063
	$2\text{Br}^{+5} + 10\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2$	<7	1,52

Продолжение табл. 10

Элемент	Реакция	pH	E, В
C	$C^{+4} + 2e \rightleftharpoons C^{+2}$		-0,12
Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca\downarrow$		-2,866
Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd\downarrow$		-0,403
Ce	$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$		1,61
Cl	$Cl_2\uparrow + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$		1,36
	$Cl^+ + 2e \rightleftharpoons Cl^-$	>7	0,89
	$Cl^{+3} + 2e \rightleftharpoons Cl^+$	>7	0,66
	$Cl^{+5} + 6e \rightleftharpoons Cl^-$	<7	1,45
	$2Cl^{+5} + 10e \rightleftharpoons Cl_2\uparrow$	>7	0,63
	$Cl^{+7} + 2e \rightleftharpoons Cl^{+5}$	<7	1,19
Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co\downarrow$		-0,277
	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$		1,95
	$Co^{3+} + 3e \rightleftharpoons Co$		0,46
Cr	$Cr^{+6} + 3e \rightleftharpoons Cr^{3+}$	<7	1,33
	$Cr^{+6} + 3e \rightleftharpoons Cr^{+3}$	>7	1,46
	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr\downarrow$	<7	-0,74
	$Cr^{+3} + 3e \rightleftharpoons Cr\downarrow$	>7	-0,12
	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$		-0,47
	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr\downarrow$		-0,913
Cs	$Cs^+ + e \rightleftharpoons Cs\downarrow$		-2,923
Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu\downarrow$		0,337
	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$		0,521
Eu	$Eu^{3+} + 3e \rightleftharpoons Eu\downarrow$		-2,4
	$Eu^{3+} + e \rightleftharpoons Eu^{2+}$		-0,55
F	$F_2\uparrow + 2e \rightleftharpoons 2F^-$		2,77
Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe\downarrow$		-0,44
	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe\downarrow$		-0,058
	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	<7	0,77

Продолжение табл. 10

Элемент	Реакция	pH	E, В
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	>7	-0,56
Ge	$\text{Ge}^{+4} + 4e \rightleftharpoons \text{Ge}\downarrow$	<7	-0,15
H	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	<7	0
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	>7	-0,828
	$\text{H}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^-$		-2,25
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}\downarrow$		0,792
	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}\downarrow$		0,85
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$		0,92
I	$\text{I}_2\downarrow + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$		0,54
	$2\text{I}^{+5} + 10e \rightleftharpoons \text{I}_2\downarrow$	<7	1,19
	$\text{I}^{+5} + 6e \rightleftharpoons \text{I}^-$	>7	0,26
		<7	1,08
	$\text{I}^{+7} + 2e \rightleftharpoons \text{I}^{+5}$	<7	1,6
In	$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}\downarrow$		-0,34
K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}\downarrow$		-2,925
La	$\text{La}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{La}\downarrow$		-2,522
Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$		-3,046
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}\downarrow$		-2,363
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}\downarrow$		-1,180
	$\text{Mn}^{+7} + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	<7	1,51
	$\text{Mn}^{+7} + 3e \rightleftharpoons \text{Mn}^{+4}\downarrow$	<7	1,69
	$\text{Mn}^{+4}\downarrow + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	<7	1,23
	$\text{Mn}^{+7} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{+6}$	>7	0,56
	$\text{Mn}^{+7} + 3e \rightleftharpoons \text{Mn}^{+4}\downarrow$	>7	0,60
	$\text{Mn}^{+6} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{+4}\downarrow$	>7	0,65
	$\text{Mn}^{+4}\downarrow + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	>7	-0,05
	$\text{Mn}^{+6} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{+4}\downarrow$	<7	2,26
Mo	$\text{Mo}^{+6} + e \rightleftharpoons \text{Mo}^{+5}$		0,40
N	$\text{N}^{+3} + e \rightleftharpoons \text{N}^{+2}$	<7	0,98
		>7	-0,46

Продолжение табл. 10

Элемент	Реакция	pH	E, В
N	$2N^{+3} + 6e \rightleftharpoons N_2\uparrow$	<7	1,44
		>7	0,41
	$N^{+5} + 2e \rightleftharpoons N^{+3}$	<7	0,94
		>7	0,01
	$N^{+5} + e \rightleftharpoons N^{+4}$	<7	0,80
		>7	-0,86
	$N^{+5} + 3e \rightleftharpoons N^{+2}$	<7	0,96
		>7	-0,14
$2N^{+5} + 10e \rightleftharpoons N_2\uparrow$	<7	1,24	
	>7	-0,12	
Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na\downarrow$		-2,714
Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni\downarrow$		-0,25
	$Ni^{3+} + e \rightleftharpoons Ni^{2+}$	<7	1,75
>7		0,49	
O	$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$	<7	1,23
	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	>7	0,401
	$O_2\uparrow + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$	<7	0,68
	$O_2\uparrow + 2e + H_2O \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	>7	-0,076
O	$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$	<7	1,77
	$HO_2^- + 2e + H_2O \rightleftharpoons 3OH^-$	>7	0,88
P	$P^{+5} + 2e \rightleftharpoons P^{+3}$	<7	-0,276
	$P^{+3} + 2e \rightleftharpoons P^+$	<7	-0,50
Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb\downarrow$		-0,126
	$Pb^{+4} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$		1,66
Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt\downarrow$		1,19
	$Pt^{+4} + 2e \rightleftharpoons Pt^{+2}$		0,68
Pu	$Pu^{3+} + 3e \rightleftharpoons Pu\downarrow$		-2,03
Ra	$Ra^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ra\downarrow$		-2,916
Rb	$Rb^+ + e \rightleftharpoons Rb\downarrow$		-2,925
Re	$Re^{+7} + 3e \rightleftharpoons Re^{+4}$	<7	0,51
	$Re^{+7} + e \rightleftharpoons Re^{+6}$	<7	0,77

Продолжение табл. 10

Элемент	Реакция	pH	E, В
S	$S^{+6} + 2e \rightleftharpoons S^{+4}$	<7	0,17
		>7	-0,93
S	$S^{+6} + 6e \rightleftharpoons S\downarrow$	<7	-0,75
		>7	0,36
	$S^{+6} + 8e \rightleftharpoons S^{2-}$	<7	0,31
		>7	-0,68
	$S^{+4} + 2e \rightleftharpoons S\downarrow$	<7	0,45
	$S\downarrow + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	>7	-0,46
$S\downarrow + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$	<7	0,14	
Sb	$Sb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sb\downarrow$	<7	0,212
Se	$Se + 2e \rightleftharpoons Se^{2-}$		-0,92
Si	$Si^{+4} + 4e \rightleftharpoons Si\downarrow$	<7	-0,86
		>7	-1,70
Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn\downarrow$		-0,136
	$Sn^{+4} + 2e \rightleftharpoons Sn^{+2}$	>7	-0,90
	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	<7	0,15
Sr	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr\downarrow$		-2,89
Th	$Th^{4+} + 4e \rightleftharpoons Th\downarrow$		-1,90
Ti	$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$		0,10
	$Ti^{4+} + 4e \rightleftharpoons Ti\downarrow$		-1,90
Tl	$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl\downarrow$		-0,336
U	$U^{3+} + 3e \rightleftharpoons U\downarrow$		-1,79
	$U^{4+} + e \rightleftharpoons U^{3+}$		-0,607
	$U^{+6} + 2e \rightleftharpoons U^{4+}$		0,33
W	$W^{+6} + e \rightleftharpoons W^{+5}$		-0,03
V	$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$		-0,255
	$V^{+4} + e \rightleftharpoons V^{3+}$		0,361
	$V^{+5} + 2e \rightleftharpoons V^{4+}$	<7	1,0
Yb	$Yb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Yb\downarrow$		-2,27
	$Yb^{3+} + e \rightleftharpoons Yb^{2+}$		1,518
Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn\downarrow$	<7	-0,763

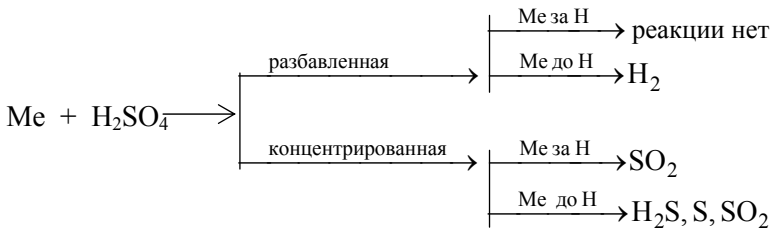
Элемент	Реакция	pH	E, В
Zn	$Zn^{+2} + 2e \rightleftharpoons Zn \downarrow$	>7	-1,216
Zr	$Zr^{4+} + 4e \rightleftharpoons Zr \downarrow$		-1,57

СХЕМЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

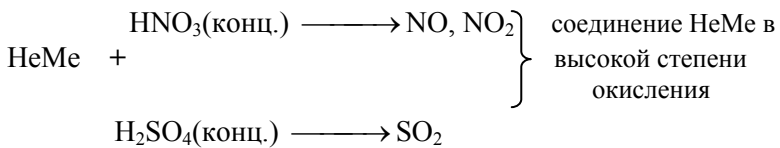
1. Взаимодействие металлов с азотной кислотой:



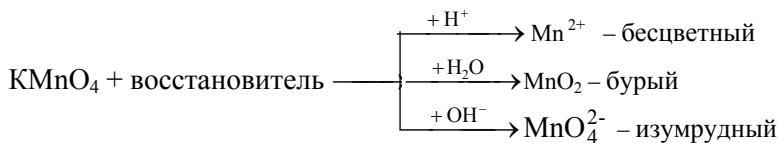
2. Взаимодействие металлов с серной кислотой:



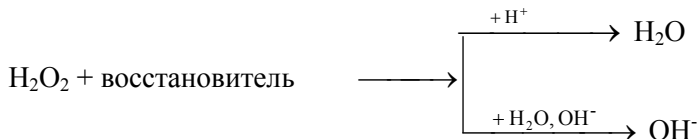
3. Взаимодействие неметаллов (HeMe) с кислотами:



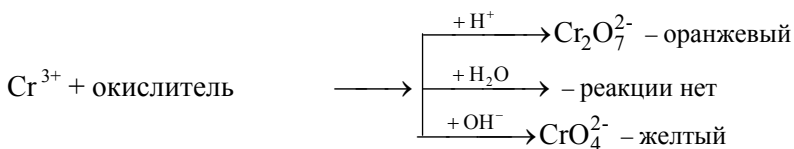
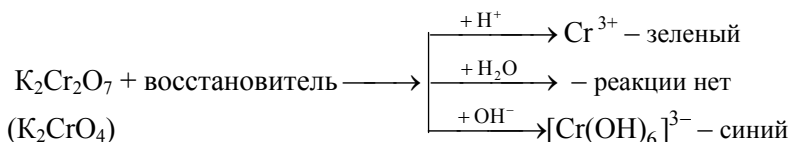
4. Взаимодействие перманганата калия:



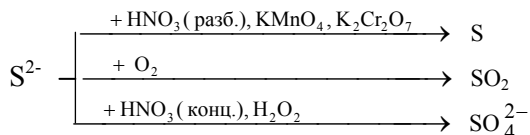
5. Взаимодействие перекиси водорода:



6. Взаимодействие соединений хрома:



7. Взаимодействие соединений серы



РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

Кислоты Анионы	СИЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ													ОСЛАБЛЕНИЕ КИСЛОТЫХ СВОЙСТВ											
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺		Co ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	In ³⁺	Th ⁴⁺	UO ₂ ²⁺	Ti ⁴⁺	
OH ⁻							M																		
NO ₃ ⁻																									
SO ₄ ²⁻				H	M																	M	M		
Br ⁻																			M	H					
Cl ⁻																				H					
SO ₃ ²⁻					M	M				M															
C ₂ O ₄ ²⁻					H	H						M									H	H	M		
PO ₄ ³⁻					H	H				H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
F ⁻					M						H	M	M												
CH ₃ COO ⁻								M																	
CO ₃ ²⁻				H	H		H		H	H				H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
S ²⁻									H	H		H	H	H	H	H	H	H	H	H					
SiO ₃ ²⁻	H				H	H						H	H												H

РАСТВОРИМЫЕ БОЛЕЕ 1 Г В 100 Г ВОДЫ

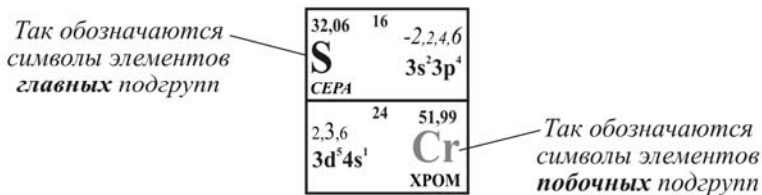
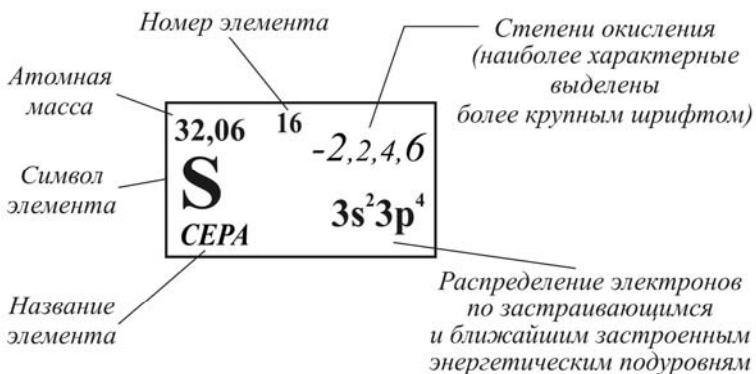
МАЛОРАСТВОРИМЫЕ БОЛЕЕ 0,01 Г В 100 Г ВОДЫ

НЕРАСТВОРИМЫЕ МЕНЬШЕ 0,001 Г В 100 Г ВОДЫ

РАЗЛАГАЮЩИЕСЯ ИЛИ НЕ СУЩЕСТВУЮТ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

ПОЯСНЕНИЯ К ТАБЛИЦЕ



Названия элементов
даны разным шрифтом:

ЖЕЛЕЗО	- металлы
ФТОР	- неметаллы
АЛЮМИНИЙ	- амфотерные элементы

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа. 1998, 2000.
2. Фролов В.В. Химия. М.: Высшая школа. 1979, 1986.
3. Глинка Н.Л. Общая химия /Под ред. В.А. Рабиновича. Л.: Химия. 1985–1989.
4. Хомченко Г.П. Химия для поступающих в вузы. М.: Высшая школа. 1985–2002.
5. Сборник упражнений по курсу «Неорганическая химия» (для самостоятельной работы студентов 1-го курса) / В.В. Сергиевский, Л.С. Гузей, Т.В. Жукова, Л.А. Мочалова, Э.А. Смотров, О.Б. Табачкова; Под ред. В.В. Сергиевского. М.: МИФИ. 1991.
6. Ананьева Е.А., Звончевская М.Ф. Химическая термодинамика, равновесие и кинетика/ Под ред. В.В. Сергиевского. М.: МИФИ. 2004.
7. Химия растворов / В.В. Сергиевский, Е.А. Ананьева, М.Ф. Звончевская, О.А. Котыхова, Ж.С. Кучук. М.: МИФИ. 2005.
8. Химия переходных металлов / В.В. Сергиевский, Н.С. Вагина, А.В. Вальков, Г.М. Несмеянова. М.: МИФИ. 1989.
9. Контрольные задания по курсу «Общая химия» / В.В. Сергиевский, Е.А. Ананьева, Н.С. Вагина, М.А. Глаголева, Т.В. Жукова, М.Ф. Звончевская, Ж.С. Кучук, Н.В. Липанова, В.И. Петров, Н.Д. Хмелевская. М.: МИФИ. 2002.
10. Лабораторный практикум по общей химии / Е.А. Ананьева, Н.С. Вагина, А.В. Вальков, М.А. Глаголева, Т.В. Жукова, М.Ф. Звончевская, Ж.С. Кучук, Н.Ю. Безрукова, В.И. Петров, И.В. Сорока, Н.Д. Хмелевская. М.: МИФИ. 2001.
11. Электрохимия / Е.А. Ананьева, М.А. Глаголева, М.Ф. Звончевская, В.В. Сергиевский. М.: МИФИ. 2006.
12. Неорганическая химия / В.В. Сергиевский, Е.А. Ананьева, Т.В. Жукова, М.Ф. Звончевская, Ж.С. Кучук, О.А. Котыхова. – 2-е изд., испр. и доп. М.: МИФИ, 2007.

Т.В.Жукова, М.А. Глаголева, Н.В.Липанова,
В.В.Сергиевский, И.В.Сорока, Н.Д. Хмелевская

ОБЩАЯ ХИМИЯ
(ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ПРИМЕРЫ, ЗАДАЧИ)
для вечернего факультета

Учебное пособие

Редактор Е.Е. Шумакова

Подписано в печать 01.09.2008. Формат 60x84 1/16.
Печ. л .8,75. Уч.-изд. л. 8,75. Тираж 150 экз. (2-й завод — 150 экз.).
Изд. № 4/39. Заказ № 1-2046.

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет),
115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31.
Типография «Гровант», г. Троицк, Московской области

