54
Х46

ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ



ХИМИЯ

ИРКУТСК 2022

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Иркутский государственный университет путей сообщения»
(ФГБОУ ВО ИрГУПС)

ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Иркутск 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 4
1. Основные законы химии. Закон эквивалентов 6
1.1. Примеры решения задач 9
1.2. Контрольные задания 12
2. Строение атома 14
2.1. Примеры решения задач 20
2.2. Контрольные задания 22
3. Периодическая система Д.И. Менделеева 23
3.1. Примеры решения задач 26
3.2. Контрольные задания 28
4. Энергетика и направление химических процессов 30
4.1. Примеры решения задач 34
4.2. Контрольные задания 40
5. Химическая кинетика и равновесие 42
5.1. Примеры решения задач 45
5.2. Контрольные задания 50
6. Растворы электролитов. Гидролиз солей 52
6.1. Примеры решения задач 58
6.2. Контрольные задания 65
7. Окислительно-восстановительные реакции в растворах 68
7.1. Примеры решения задач 70
7.2. Контрольные задания 72
8. Электродные потенциалы. Гальванические элементы 74
8.1. Примеры решения задач 77
8.2. Контрольные задания 79
9. Коррозия и защита металлов 81
9.1. Примеры решения задач 83
9.2. Контрольные задания 84
10. Электролиз 86
10.1. Примеры решения задач 90
10.2. Контрольные задания 92
Библиографический список 94
Приложение А. Варианты контрольных заданий 95
Приложение Б. Справочные материалы 98

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

При протекании химических реакций определенная масса одного элемента реагирует с равноценной эквивалентной массой другого элемента. Такие массы элементов называются эквивалентами.

Эквивалент (Э) – это реальная или условная частица вещества, способная соединить (или заместить) 1 моль ионов водорода в реакциях присоединения и замещения (или ионообменных реакциях), или принять (отдать) 1 моль электронов в окислительно-восстановительных реакциях. Эквивалент – условная частица вещества, в z раз меньшая, чем соответствующая формульная единица простого или сложного вещества, является безразмерной величиной. Число z называют *числом эквивалентности.*

Обратную величину числа эквивалентности называют *фактором эквивалентности* $f_{экв}$ реагирующего вещества – это число, обозначающее, какая доля молекулы реагирующего вещества соответствует одному иону водорода или одному электрону, участвующему в химической реакции.

Моль эквивалентов – количество вещества, содержащего $6{,}02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Массу одного моля эквивалентов называют *молярной массой эквивалентов вещества* $M_{экв}$ – это отношение молярной массы вещества (M_B) к числу эквивалентности z:

$$M_{экв} = \frac{M_B}{z},$$

При определении молярной массы эквивалентов вещества необходимо исходить из конкретной реакции, в которой участвует данное вещество. Например, из уравнения реакции обмена

$$3NaOH + H_3PO_4 = Na_3PO_4 + 3H_2O$$

следует, что одному замещенному в кислоте иону водорода соответствует: одна молекула NaOH (z = 1, $f_{экв}$ = 1), одна молекула H_2O (z = 1, $f_{экв}$ = 1), 1/3 молекулы H_3PO_4 (z = 3, $f_{экв}$ = 1/3) и 1/3 молекулы Na_3PO_4 (z = 3, $f_{экв}$ = 1/3). Молекулярные массы эквивалентов веществ составят:

$$M_{экв}(NaOH) = M(NaOH) = 40 \text{ г/моль},$$

$$M_{экв}(H_3PO_4) = \frac{M(H_3PO_4)}{3} = \frac{3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16}{3} = 32{,}67 \text{ г/моль};$$

$$M_{экв}(Na_3PO_4) = \frac{M(Na_3PO_4)}{3} = \frac{3 \cdot 23 + 31 + 4 \cdot 16}{3} = 54{,}67 \text{ г/моль.}$$

Для расчета молярной массы эквивалентов кислот, оснований и солей используют следующие формулы:

$$M_{экв}(\text{кислоты}) = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{основность}}; \qquad M_{экв}(\text{основания}) = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{кислотность}};$$

$$M_{экв}(\text{соли}) = \frac{M_{\text{соли}}}{B \cdot n},$$

где *основность* – число катионов водорода H^+, участвующих в реакции обмена;

кислотность – число гидроксид-ионов OH^-, участвующих в реакции обмена;

n – число катионов металла (или NH_4^+);

B – валентность металла.

Чтобы определить молярную массу эквивалентов *элемента* в соединении, можно воспользоваться формулой

$$M_{экв}(\text{элемента}) = \frac{M_B}{|\text{с.о.}|},$$

где M_B – молярная масса элемента;

|с.о.| – абсолютное значение степени окисления элемента.

Например, молярные массы эквивалентов фосфора в соединениях PH_3, P_2O_3 и P_2O_5 соответственно равны:

31/3 = 10,3 г/моль; 31/3 = 10,3 г/моль; 31/5 = 6,2 г/моль,

а эквивалент фосфора в соединениях PH_3 и P_2O_3 равен 1/3P, в соединении P_2O_5 – 1/5P.

Для вычисления *объема моля эквивалентов* $V_{экв}$ газов необходимо знать число молей эквивалентов в одном моле газа. Так, $M_{экв}(H_2)$ = 1 г/моль, что в два раза меньше массы моля, следовательно, объем моля эквивалентов водорода в два раза меньше объема моля при нормальных условиях (н. у.) и составит $V_{экв}(H_2)$ = 22,4:2 = 11,2 л. Аналогично для кислорода: $M_{экв}(O_2) = 1/4M(O_2)$ = 32:4 = 8 г/моль, отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объема и составляет 5,6 л.

Суть ***закона эквивалентов*** заключается в том, что вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных соотношениях:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{экв}(A)}{M_{экв}(B)}.$$

При постоянных температурах и давлении в химических реакциях газы реагируют между собой объемами эквивалентов (следствие из закона эквивалентов), например, реакция окисления водорода H_2 хлором Cl_2 протекает по уравнению

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

$$\begin{array}{l|l} 1 & H_2 - 2e = 2H^+ - \text{восстановитель} \\ 1 & Cl_2 + 2e = 2Cl^- - \text{окислитель} \end{array}$$

Для данного случая закон эквивалентов выражается следующей зависимостью:

$$\frac{V_{H_2}}{V_{Cl_2}} = \frac{V_{экв}(H_2)}{V_{экв}(Cl_2)}.$$

Для реагирующих веществ, находящихся в растворе, закон эквивалентов удобно представить в виде

$$C_{экв}(A) \cdot V(A) = C_{экв}(B) \cdot V(B),$$

где $C_{экв}(A)$ и $C_{экв}(B)$ – молярные концентрации эквивалентов растворов A и B, моль/л;

$V(A)$ и $V(B)$ – объемы реагирующих веществ, л.

В практической химии встречаются случаи, когда одно из реагирующих веществ находится в твердом состоянии, а другое – в газообразном.

Например, для реакции окисления металла кислородом

$$2Cu(т) + O_2(г) = 2CuO\ (т)$$

закон эквивалентов можно выразить формулой

$$\frac{m(Cu)}{M_{экв}(Cu)} = \frac{V(O_2)}{V_{экв}(O_2)},$$

или в общем виде

$$\frac{m(A)}{M_{экв}(A)} = \frac{V(B)}{V_{экв}(B)}.$$

1.1. Примеры решения задач

Пример 1.1. Идентифицируйте (определите) металл, если при растворении 0,1257 г металла в кислоте выделилось 50,42 мл водорода (н. у.) и образовался ион металла со степенью окисления +2.

Решение. Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то его количество выражают в объемных единицах и тогда согласно закону эквивалентов получаем следующую зависимость:

$$\frac{m(\text{Me})}{V(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Me})}{V_{\text{экв}}(\text{H}_2)}.$$

Выражаем из этого соотношения молярную массу эквивалентов металла:

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot V_{\text{экв}}(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}) = \frac{0{,}1257 \cdot 11200}{50{,}42} = 27{,}92 \text{ г/моль}.$$

(*Внимание!* Размерность в формуле при вычислении должна быть одинакова. В данном случае объемы выражены в миллилитрах).

Так как искомый металл проявляет степень окисления +2, то его молярная масса составит

$$M(\text{Me}) = M_{\text{экв}}(\text{Me}) \cdot n =$$

$$= 27{,}92 \cdot 2 = 55{,}84 \text{ г/моль}.$$

По периодической таблице определяем, что металл с такой массой является железо.

Пример 1.2. Какую массу цинка растворили в кислоте, если объем выделившегося водорода при $T = 291$ К и парциальном давлении водорода 97,83 кПа равен 113 мл.

Решение. Находим объем, который занимают 113 мл водорода при нормальных условиях ($P_0 = 101{,}3$ кПа; $T_0 = 273$ К). Согласно объединенному газовому закону

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

объем водорода при н. у. составит:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{113 \cdot 97{,}83 \cdot 273}{101{,}3 \cdot 291} = 103 \text{ мл.}$$

Зная, что молярная масса эквивалента цинка равна 32,69 г/моль $\left(M_{\text{экв}}(\text{элемента}) = \frac{M_{\text{в}}}{|\text{с.о.}|}\right)$ и объем одного моля эквивалентов водорода при н. у. равен 11,2 л, по закону эквивалентов получим

$$m(\text{Zn}) = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Zn}) \cdot V(\text{H}_2)}{V_{\text{экв}}(\text{H}_2)} = \frac{32{,}69 \cdot 103}{11200} = 0{,}3 \text{ г.}$$

Следовательно, в кислоте растворили 0,3 г цинка.

Пример 1.3. При сгорании металла образуется его оксид массой 9,43 г. Молярная масса эквивалента оксида металла равна 17 г/моль. Какая масса металла вступила в реакцию?

Решение. Молярная масса эквивалентов химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей. Оксид – это соединение металла с кислородом, поэтому молярная масса эквивалентов оксида представляет собой сумму

$$M_{\text{экв}}(\text{оксида}) = M_{\text{экв}}(\text{металла}) + M_{\text{экв}}(\text{кислорода}).$$

Отсюда,

$$M_{\text{экв}}(\text{металла}) = M_{\text{экв}}(\text{оксида}) - M_{\text{экв}}(\text{кислорода}) =$$
$$= 17 - 8 = 9 \text{ г/моль.}$$

По закону эквивалентов найдем количество металла, вступившего в реакцию:

$$\frac{m(\text{металла})}{M_{\text{экв}}(\text{металла})} = \frac{m(\text{оксида})}{M_{\text{экв}}(\text{оксида})};$$

$$m(\text{металла}) = \frac{m(\text{оксида}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{металла})}{M_{\text{экв}}(\text{оксида})} = \frac{9{,}43 \cdot 9}{17} = 4{,}99 \text{ г.}$$

Таким образом, масса металла равна 4,99 г.

Пример 1.4. На нейтрализацию 1,96 г серной кислоты израсходовано 1,12 г гидроксида калия. Вычислите молярную массу эквивалента серной кислоты.

Решение. Находим мольное соотношение кислоты и основания:

$$n(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)} = \frac{1{,}96}{98} = 0{,}02 \text{ моль};$$

$$n(KOH) = \frac{m(KOH)}{M(KOH)} = \frac{1{,}12}{56} = 0{,}02 \text{ моль}.$$

Следовательно, реагенты взаимодействуют в соотношении 1:1 по уравнению:

$$H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O.$$

Из уравнения реакции следует, что только один атом водорода в молекуле серной кислоты замещается на металл. Таким образом, число эквивалентности (z) серной кислоты равно 1. Поэтому

$$M_{экв}(H_2SO_4) = M(H_2SO_4).$$

Таким образом, молярная масса эквивалент серной кислоты $M_{экв}(H_2SO_4) = 98$ г/моль.

Пример 1.5. Металл образует два хлорида, содержащих соответственно 73,86 и 84,96% (масс.) металла. Вычислите молярные массы эквивалентов металла в каждом соединении.

Решение. Вычислим содержание хлора в первом хлориде, приняв массу хлорида равную 100 г:

$$100 - 73{,}86 = 27{,}14 \text{ г}.$$

Молярная масса эквивалента иона хлора равна:

$$M_{экв}(Cl^-) = M(Cl^-):|c.o| = 35{,}5:|-1| = 35{,}5 \text{ г/моль}.$$

Определяем молярную массу эквивалентов металла в первом хлориде по закону эквивалентов:

$$\frac{m(Me)}{m(Cl^-)} = \frac{M_{экв}(Me)}{M_{экв}(Cl^-)},$$

отсюда

$$M_{экв}(Me) = \frac{m(Me) \cdot M(Cl^-)}{m(Cl^-)} = \frac{73{,}86 \cdot 35{,}5}{26{,}14} = 100{,}3 \text{ г/моль}.$$

Аналогично, на 84,96 г металла приходится 100 – 84,96 = 15,04 г хлора во втором хлориде. Молярная масса эквивалентов металла во втором хлориде тогда будет равна:

$$M_{экв}(\text{Me}) = \frac{84{,}96 \cdot 35{,}5}{15{,}04} = 200{,}5 \text{ г/моль}.$$

1.2. Контрольные задания

Задание 1.1. Рассчитайте молярную массу эквивалентов $M_{экв}$ двухвалентного металла, если при его взаимодействии массой m(Me) (табл. 1.1) с кислотой выделяется водород объемом $V(H_2)$, измеренный при определенной температуре и давлении. Определите молярную массу и назовите металл.

Нормальные условия: температура 273 К, давление 101,325 кПа.

Таблица 1.1

Данные к задачам 1–20

Номер задачи	m(Me), г	$V(H_2)$, мл	t, °С	P, Па
1	1,172	438	17	98640
2	0,5	508	20	98515
3	0,512	315	21	99090
4	0,2	510	19	105551
5	0,755	138	18	96400
6	2,536	712	19	98700
7	1,085	674	20	97900
8	1,57	971	25	100000
9	0,905	337	165	98740
10	1,0	207	19	98840
11	0432	444	23	98525
12	2,314	510	21	98640
13	0,464	288	20	97960
14	0,312	836	17	100000
15	3,726	735	25	105800
16	1,493	564	18	97960
17	0,835	513	19	98610
18	0,606	617	17	97430
19	1,192	212	17	98717
20	1,57	438	17	98640

Задание 1.2. На нейтрализацию кислоты массой m израсходовано некоторое количество гидроксида m (табл. 1.2). Рассчитайте молярную массу эквивалентов кислоты и гидроксида. Напишите уравнение реакции.

Таблица 1.2

Данные к задачам 21–40

Номер задачи	Кислота		Гидроксид	
	Формула	*m*, г	Формула	*m*, г
21	H_3PO_4	0,35	KOH	0,2
22	H_3PO_4	1,0486	NaOH	0,428
23	H_3PO_4	0,49	NaOH	0,4
24	H_3PO_4	0,233	KOH	0,4
25	H_3PO_4	0,49	KOH	0,56
26	H_2SO_4	0,326	KOH	0,186
27	H_2SO_4	0,18	NaOH	0,147
28	HCl	0,312	$Zn(OH)_2$	0,85
29	HNO_3	0,63	$Zn(OH)_2$	0,497
30	H_2SO_4	0,27	KOH	0,309
31	H_3PO_4	0,1225	KOH	0,14
32	H_3PO_4	0,175	KOH	0,3
33	HCl	0,78	$Al(OH)_3$	0,833
34	HCl	0,337	$Al(OH)_3$	0,24
35	HCl	0,136	$Al(OH)_3$	0,291
36	H_2S	0,145	NaOH	0,34
37	H_2S	0,206	KOH	0,34
38	H_3PO_4	0,2	KOH	0,343
39	H_3PO_4	0,278	NaOH	0,34
40	H_2SO_4	0,4165	NaOH	0,34

2. СТРОЕНИЕ АТОМА

Атом – это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Так как атом в целом электронейтрален, то и число электронов, движущихся вокруг ядра атома, равно порядковому номеру. Например, порядковый номер натрия 11. Значит, заряд ядра атома натрия +11. Вокруг ядра размещается 11 электронов с общим отрицательным зарядом –11. Все электроны атома образуют его электронную оболочку, строение которой определяет многие химические свойства элемента.

Электроны имеют двойственную природу: они обладают как свойствами частицы, так и волновыми свойствами. Для движущегося электрона невозможно указать его точное местоположение. Можно лишь определить *вероятность* нахождения электрона в различных частях внутриатомного пространства. *Область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона,* называется ***атомной орбиталью*** (АО).

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. ***Главное квантовое число n*** *определяет энергию электрона в атоме и размер АО*, т.е. удаленность электрона от ядра. Главное квантовое число n принимает значения целых чисел 1, 2, 3, 4….*Совокупность электронов с одинаковым значением n* называется ***энергетическим уровнем.*** Наименьшей энергией обладают электроны первого от ядра энергетического уровня ($n = 1$); с увеличением n энергия электрона и его удаленность от ядра возрастает. *Состояние атома, когда его электроны находятся на таких энергетических уровнях, что их суммарная энергия является минимальной,* называется ***основным*** или ***невозбужденным.*** *Состояния с более высокими значениями энергии* называются ***возбужденными.*** Энергетические уровни обозначают буквами:

– числовое значение n	1	2	3	4	5	6	7;
– буквенное обозначение	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*.

Число энергетических уровней в атоме, находящемся в основном состоянии, равно номеру периода, в котором находится элемент.

На одном и том же энергетическом уровне могут находиться атомные орбитали различной формы, отличающиеся друг от друга по энергии. Поэтому энергетические уровни разделяются на подуровни. *Энергию электрона на подуровне и форму атомной орбитали* характеризует **орбитальное квантовое число l**. Значение l зависит от главного квантового числа: l принимает значения от 0 до $(n - 1)$, т.е. 0, 1, 2, 3... $(n - 1)$. *В пределах данного энергетического уровня совокупность электронов, характеризующихся одинаковым значением l*, называется ***энергетическим подуровнем.*** Подуровни обозначают буквами:

– орбитальное квантовое число l 0 1 2 3;

– обозначение энергетического подуровня *s p d f*.

Таким образом, при $l = 0, 1, 2, 3$ электроны находятся соответственно на *s*-, *p*-, *d*-, *f*-подуровнях. Электроны различных подуровней называют *s*-, *p*-, *d*-, *f*-электронами. В этом случае говорят также о состояниях *s*-, *p*-, *d*-, *f*-электронов или *s*-, *p*-, *d*-, *f*-атомных орбиталях.

Число энергетических подуровней в уровне не должно превышать главное квантовое число n. Так, первый уровень ($n = 1$) имеет один подуровень (*s*), второй уровень ($n = 2$) – два подуровня (*s* и *p*), третий ($n = 3$) – три (*s, p, d*), четвертый ($n = 4$) – четыре (*s, p, d, f*). В оболочках атомов ныне известных элементов электроны застраивают на каждом уровне не более четырех подуровней. Уровни *O* ($n = 5$), *P* ($n = 6$), *Q* ($n = 7$) содержат по четыре подуровня. При данном значении главного квантового числа n наименьшей энергией обладают электроны *s*-подуровня, затем *p*-, *d*-, *f*-подуровней.

Каждый подуровень составлен из орбиталей, число которых определяется магнитным квантовым числом m_l. **Магнитное квантовое число m_l** определяет *возможные ориентации орбитали в пространстве*. Оно связано с орбитальным квантовым числом и может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Определенному значению l соответствует $(2l + 1)$ возможных значений магнитного квантового числа. Число значений m_l указывает на число атомных орбиталей в подуровне и число возможных направлений, по которым они могут ориентироваться в пространстве.

Для *s*-подуровня $l = 0$ и потому m_l имеет единственное значение $m_l = 0$. Таким образом, на *s*-подуровне имеется единственная *s*-орбиталь и

она расположена симметрично относительно ядра атома. Для *p*-подуровня $l = 1$ и m_l приобретает три значения: –1, 0, 1, т. е. *p*-подуровень имеет три *p*-орбитали и они ориентированы по трем осям координат; *d*-подуровень с $l = 2$ имеет пять значений m_l: –2, –1, 0, 1, 2 и, следовательно, пять *d*-орбиталей, которые ориентированы по пяти разным направлениям; *f*-подуровень с $l = 3$ имеет семь значений m_l: –3, –2, –1, 0, 1, 2, 3, т.е. семь *f*-орбиталей. Число ориентаций *f*-орбиталей равно семи.

Условно АО обозначают в виде квадрата (квантовой ячейки) □. Соответственно для *s*-подуровня имеется одна АО □, для *p*-подуровня – три АО □□□, для *d*-подуровня – пять АО □□□□□, для *f*-подуровня – семь АО □□□□□□□.

Таким образом, электроны в атоме располагаются по энергетическим уровням, удаленность которых от ядра характеризуется значением главного квантового числа *n*; уровни состоят из подуровней, число которых для каждого уровня не превышает значение *n*; в свою очередь подуровень состоит из орбиталей, количество которых задается числом значений магнитного квантового числа m_l. Квантовые числа *n*, *l*, m_l характеризуют орбиталь.

Кроме движения вокруг ядра, электрон вращается вокруг собственной оси. Это движение получило название «спин». **Спиновое квантовое число** m_s характеризует *два возможных направления вращения электрона вокруг собственной оси* (по часовой стрелке или против). Спиновое квантовое число m_s принимает два значения: +1/2 и –1/2. Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками ↓↑.

Четыре квантовых числа *n*, *l*, m_l, m_s полностью характеризуют состояние электрона в атоме. Согласно **принципу Паули**: *в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.* Принцип Паули определяет максимальное число электронов на одной орбитали, уровне и подуровне. Так как АО характеризуется тремя квантовыми числами *n*, *l*, m_l, электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом m_s. Но m_s может иметь только два значения +1/2 и –1/2. Следовательно, на одной орбитали может находиться не более двух электронов с противоположно направ-

ленными спинами ↑↓. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется как $2n^2$, а на подуровне – как $2(2l + 1)$. Максимальное число электронов, размещающихся на различных уровнях и подуровнях, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможные значения магнитного квантового числа m_l	Число АО		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне	на подуровне	на уровне
K ($n = 1$)	s ($l = 0$)	0	1	1	2	2
L ($n = 2$)	s ($l = 0$) p ($l = 1$)	0 –1, 0, 1	1 3	4	2 6	8
M ($n = 3$)	s ($l = 0$) p ($l = 1$) d ($l = 2$)	0 –1, 0, 1 –2, –1, 0, 1, 2	1 3 5	9	2 6 10	18
N ($n = 4$)	s (l=0) p ($l = 1$) d ($l = 2$) f ($l = 3$)	0 –1, 0, 1 –2, –1, 0, 1, 2 –3, –2, –1, 0, 1, 2, 3	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

Последовательность заполнения электронами орбиталей осуществляется в соответствии с **принципом минимальной энергии**, согласно которому *электроны заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей.* Очередность орбиталей по энергии определяется **правилом Клечковского**: *увеличение энергии и, соответственно, заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы (n + l), а при равной сумме (n + l) – в порядке возрастания n.*

Порядок распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням в оболочке атома называется его **электронной конфигурацией**. При записи электронной конфигурации номер уровня (главное квантовое число) обозначают цифрами 1, 2, 3, 4..., подуровень (орбитальное квантовое число) – буквами *s, p, d, f.* Число электронов в подуровне обозначается цифрой, которая записывается вверху у символа подуровня.

Например,

– электронная конфигурация атома серы

$$_{16}S\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4;$$

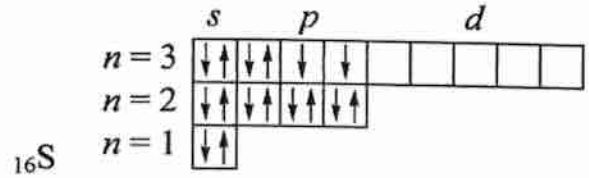
– электронная конфигурация атома ванадия

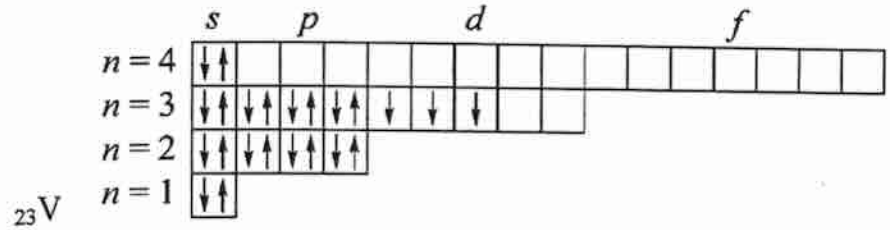
$$_{23}V\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2.$$

Химические свойства атомов определяются, в основном, строением наружных энергетических уровней, которые называются *валентными*. Полностью завершенные энергетические уровни в химическом взаимодействии не участвуют. Поэтому часто для краткости записи электронной конфигурации атома их обозначают символом предшествующего благородного газа. Так, для серы $_{16}S$: $[Ne]3s^2 3p^4$; для ванадия $_{23}V$: $[Ar]3d^3 4s^2$. Одновременно сокращенная запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

В зависимости от того, какой подуровень в атоме заполняется в последнюю очередь, все химические элементы делятся на 4 электронных семейства: *s-*, *p-*, *d-*, *f*-элементы. Элементы, у атомов которых в последнюю очередь заполняется *s*-подуровень внешнего уровня, называются *s*-элементами. У *s*-элементов валентными являются *s*-электроны внешнего энергетического уровня. У *p*-элементов последним заполняется *p*-подуровень внешнего уровня. У них валентные электроны расположены на *p*- и *s*-подуровнях внешнего уровня. У *d*-элементов в последнюю очередь заполняется *d*-подуровень предвнешнего уровня и валентными являются *s*-электроны внешнего и *d*-электроны предвнешнего энергетического уровней. У *f*-элементов последним заполняется *f*-подуровень третьего снаружи энергетического уровня.

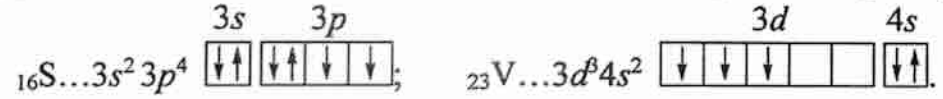
Электронная конфигурация атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых ячейках, которые являются графическим изображением атомной орбитали. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположно направленными спинами ↓↑. Порядок размещения электронов в пределах одного подуровня определяется ***правилом Хунда***: *в пределах подуровня электроны размещаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным.* Иными словами, орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами.



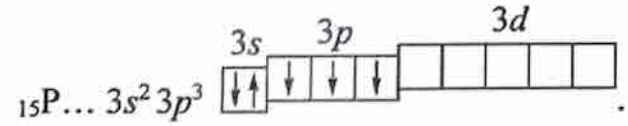


Суммарный спин *p*-электронов третьего энергетического уровня атома серы равен $\Sigma m_s = 1/2 - 1/2 + 1/2 + 1/2 = 1$; *d*-электронов атома ванадия – $\Sigma m_s = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$.

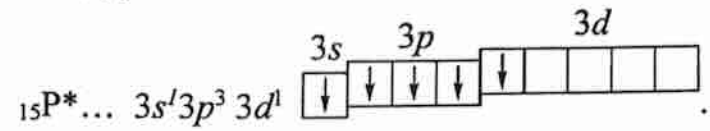
Часто изображают графически не всю электронную формулу, а лишь те подуровни, на которых находятся валентные электроны, например



При графическом изображении электронной конфигурации атома в возбужденном состоянии наряду с заполненными изображают вакантные валентные орбитали. Например, в атоме фосфора на третьем энергетическом уровне имеется одна *s*-АО, три *p*-АО и пять *d*-АО. И электронная конфигурация атома фосфора в основном состоянии имеет вид:



Валентность фосфора, определяемая числом неспаренных электронов, равна 3. При переходе атома в возбужденное состояние происходит распаривание электронов состояния 3*s* и один из электронов с *s*-подуровня может перейти на *d*-подуровень:



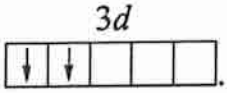
При этом валентность фосфора меняется с трех (PCl_3) в основном состоянии до пяти (PCl_5) в возбужденном состоянии.

2.1. Примеры решения задач

Пример 2.1. Запишите электронную конфигурацию атома титана. Сколько свободных *d*-орбиталей содержится на предвнешнем энергетическом уровне Ti?

Решение. Порядковый номер титана ($_{22}$Ti) в периодической системе 22. Следовательно, положительный заряд ядра равен +22 и столько же электронов в атоме титана. Поскольку титан находится в 4 периоде, электроны располагаются на 4-х энергетических уровнях следующим образом: $_{22}$Ti 2e, 8e, 10e, 2e. Запись электронной конфигурации атома титана по уровням и подуровням имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

В соответствии с правилом Хунда электроны на *d*-подуровне у атома титана располагаются следующим образом:



Очевидно, что на предвнешнем энергетическом уровне атома титана содержится три свободные *d*-орбитали.

Пример 2.2. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: l, m_l, m_s? Приведите примеры.

Решение. Да, возможно, это не противоречит принципу Паули. Два электрона, характеризующиеся одинаковыми значениями трех квантовых чисел l, m_l, m_s, должны отличаться главным квантовым числом n. Например, в атоме фтора $_9$F, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^5$, для электронов $1s^1$ и $2s^1$ квантовые числа будут иметь следующие значения:

– для $1s^1$ $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = ½$;

– для $2s^1$ $n = 2$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = 1/2$.

Пример 2.3. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше 5*d* или 6*s*; 4*f* или 6*p*?

Решение. Последовательность заполнения орбиталей осуществляется в соответствии с правилом Клечковского и определяется суммой $(n + l)$. Для подуровня 5*d* сумма $(n + l)$ равна $(5 + 2) = 7$, для подуровня 6*s* $(6 + 0) = 6$. В первую очередь заполняются орбитали с меньшей энергией, следовательно, вначале заполняется 6*s*, потом 5*d*. Для подуровней 4*f* и 6*p* сумма $(n + l)$

одинакова (4 + 3) = 7 и (6 + 1) = 7. При одинаковом значении суммы $(n + l)$ раньше заполняется подуровень с меньшим n, следовательно, $4f$.

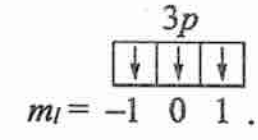
Пример 2.4. Запишите электронную конфигурацию ионов Fe^{3+} и S^{2-}.

Решение. Электронная конфигурация атома железа $_{26}Fe$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Если атом железа отдаст три электрона, он превратится в ион: $_{26}Fe^0 - 3e \rightarrow {}_{23}Fe^{3+}$. В первую очередь атом отдает электроны с более высокого энергетического уровня и подуровня. Электронная конфигурация ионов Fe^{3+} имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$.

Электронная конфигурация атома серы $_{16}S$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2\ 3p^4$. Приняв два электрона $_{16}S^0 + 2e \rightarrow {}_{18}S^{2-}$, атом серы превращается в ион S^{2-}, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Пример 2.5. Охарактеризуйте квантовыми числами электроны состояния $3p^3$.

Решение. Изобразим графически распределение электронов состояния $3p^3$:



Каждый электрон в атоме характеризуется набором четырех квантовых чисел: n, l, m_l, m_s. Главное квантовое число n обозначается арабской цифрой. Для указанных электронов главное квантовое число n равно 3. Электроны находятся на p-подуровне, следовательно, для всех трех электронов $l = 1$. Три электрона находятся на разных орбиталях, которые ориентированы по трем разным направлениям. Ориентацию АО в пространстве определяет магнитное квантовое число m_l, значение которого зависит от орбитального квантового числа l. Если $l = 1$, m_l принимает значение –1, 0, 1 (значение m_l указано под каждой орбиталью). Спиновое квантовое число m_s принимает значения +1/2 и –1/2. Таким образом, электроны состояния $3p^3$ характеризуются следующими квантовыми числами:

$n = 3,\ l = 1,\ m_l = -1,\ m_s = 1/2$ (или –1/2);

$n = 3,\ l = 1,\ m_l = 0,\ \ m_s = 1/2$ (или –1/2);

$n = 3,\ l = 1,\ m_l = 1,\ \ m_s = 1/2$ (или –1/2).

2.2. Контрольные задания

Задание 2.1. Выполните следующие задания в соответствии с номером вашего варианта и данными табл. 2.2.

1. Для атома элемента с порядковым номером или координатами в периодической системе элементов (столбец 1):

– запишите краткую электронную конфигурацию;

– укажите квантовые числа валентных электронов.

2. Запишите электронную конфигурацию одноатомного иона, образованного атомом элемента с координатами в периодической системе элементов (столбец 1) и формальным зарядом (столбец 2).

3. Руководствуясь периодической системой элементов, укажите символ атома элемента, иону которого отвечает электронная конфигурация (столбец 3).

Таблица 2.2

Данные к задачам 41–60

Номер задачи	Координаты элемента	Заряд иона	Электронная конфигурация иона
41	4, VI B	3+	$Э^{2-}$ [Ar, $3d^{10}$]$4s^2 4p^6$
42	5, VI B	4+	$Э^{2-}$ [He]$2s^2 2p^6$
43	5, V A	5+	$Э^{2+}$ [Ar] $3d^2$
44	3,VI A	2-	$Э^{2+}$ [Kr] $4d^2$
45	4,V B	2+	$Э^{4+}$ [He]
46	6, VI B	3+	$Э^{2+}$ [Ne]
47	5, VII A	1–	$Э^{2+}$ [Ar] $3d^5$
48	2, V A	3+	$Э^{3+}$ [Kr]
49	4, III B	3+	$Э^{2+}$ [Kr] $3d^5$
50	5,III A	3+	$Э^{4-}$ [Ne]$3s^2 3p^6$
51	4, V A	3+	$Э^{4+}$ [Ar] $3d^3$
52	4, VI A	4+	$Э^{3-}$ [Ne]$3s^2 3p^6$
53	4, II B	2+	$Э^{-}$ [He]$2s^2 2p^6$
54	5, VI A	6+	$Э^{2+}$ [Kr, $4d^{10}$]
55	6, V A	5+	$Э^{6+-}$ [Kr, $4d^{10}$]
56	6, III B	3+	$Э^{2+}$ [Ne]$3s^2 3p^6$
57	5, V B	3+	$Э^{3+}$ [Ar, $3d^{10}$]
58	4, VII B	7+	$Э^{3+}$ [Ne]$3s^2$
59	4, VII A	5+	$Э^{2+}$ [Ar, $3d^{10}$]$4s^2$
60	5, II A	2+	$Э^{7+}$ [Ar]

3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

В 1869 г. Д. И. Менделеев сообщил об открытии **периодического закона**, современная формулировка которого такова: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и определяются периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями их атомов.* Наглядным выражением закона служит периодическая система Д.И. Менделеева.

Периодическая система состоит из периодов и групп. **Периодом** называется *последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (или до ns^2 у первого периода).* Все периоды начинаются с *s*-элемента и заканчиваются *p*-элементом (у первого периода *s*-элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды – 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным. Число элементов в периодах 2–8–18–32 соответствует максимально возможному числу электронов на соответствующих энергетических уровнях: на первом – 2, на втором – 8, на третьем – 18, на четвертом – 32 электрона. В периодах слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства и кислотный характер соединений.

По вертикали в таблице расположено 8 групп, в которых один под другим размещены элементы, обладающие сходными свойствами. Атомы элементов одной и той же группы имеют одинаковое число валентных электронов. Количество валентных электронов в оболочке атома, как правило, равно номеру группы, в которой находится элемент, и определяет высшую степень окисления элемента. Группы делятся на подгруппы – главные и побочные. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). В главных (А) подгруппах расположены *s*-элементы (I, II группы) и *p*-элементы (III–VIII группы). В атомах элементов главных подгрупп валентные электроны находятся на *s*- и *p*-подуровнях внешнего энергетического уровня и общее

их число равно номеру группы. В главных подгруппах при переходе сверху вниз усиливаются металлические свойства, основной характер соединений и их устойчивость в низшей степени окисления. Например, для элементов IV А-группы возможные степени окисления +2 и +4. Для углерода наиболее характерна степень окисления +4, поэтому четырехвалентные соединения углерода устойчивы и не проявляют окислительных свойств. У свинца металлические свойства выражены сильнее, чем у углерода и для него характерна степень окисления +2, вследствие чего соединения свинца со степенью окисления +4 являются окислителями.

В побочных (В) подгруппах располагаются *d*- и *f*-элементы. Валентные электроны в атомах *d*-элементов находятся на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предвнешнего энергетических уровней. В побочных подгруппах, кроме подгруппы скандия, при переходе сверху вниз усиливаются неметаллические свойства, кислотный характер соединений и их устойчивость в высшей степени окисления.

d-элементы побочных подгрупп склонны проявлять переменную степень окисления. Характер образуемых ими соединений зависит от степени окисления элемента. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления, имеют основной характер, в высшей степени окисления – кислотный, в промежуточной – амфотерный. Например, хром проявляет степени окисления +2, +3, +6 и характер образуемых им оксидов следующий:

$Cr^{+2}O$	$Cr_2^{+3}O_3$	$Cr^{+6}O_3$
основной	амфотерный	кислотный

Элементы главных и побочных подгрупп сильно отличаются по своим свойствам. Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов и их гидроксидов. У высших оксидов и соответствующих им гидроксидов элементов I–III групп (кроме бора) преобладают основные свойства, IV–VII групп – кислотные (табл. 3.1).

Так как электронное строение атомов элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как энергия ионизации, сродство к электрону.

Таблица 3.1

Формулы высших оксидов и соответствующих им гидроксидов для элементов разных групп периодической системы

Формула	I	II	III	IV	V	VI	VII
	основания			кислоты			
Высший оксид	$Э_2^{+1}O^{-2}$	$Э^{+2}O$	$Э_2^{+3}O_3$	$Э^{+4}O_2$	$Э_2^{+5}O_5$	$Э^{+6}O_3$	$Э_2^{+7}O_7$
Гидроксид	ЭОН	$Э(OH)_2$	$Э(OH)_3$	$H_2ЭO_3$	$HЭO_3$	$H_2ЭO_4$	$HЭO_4$

Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений – гидридов (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Формулы гидридов для элементов разных подгрупп периодической системы

Формула	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
	твердые			газообразные			
Гидрид	$Э^{+1}H^{-1}$	$Э^{+2}H_2^{-1}$	$Э^{+3}H_3^{-1}$	$Э^{-4}H_4^{+1}$	$Э^{-3}H_3^{+1}$	$H_2^{+1}Э^{-2}$	$H^{+}Э^{-1}$

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется ***энергией ионизации*** ($E_и$). В результате ионизации атом превращается в положительно заряженный ион: $Э^0 - \bar{e} \rightarrow Э^+$. $E_и$ выражается в электронвольтах (эВ) и является мерой *восстановительной способности* элемента. Чем меньше $E_и$, тем сильнее выражена восстановительная способность элемента. У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к благородному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому энергия ионизации постепенно увеличивается, а восстановительные свойства ослабевают. В главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента радиус атома увеличивается, а энергия ионизации уменьшается. Восстановительная активность *s*- и *p*-элементов увеличивается. В побочных подгруппах при увеличении порядкового номера $E_и$ увеличивается, восстановительная активность *d*-элементов понижается.

Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому с превращением его в отрицательный ион, называется ***сродством к электрону*** (E_e). В результате принятия электрона атом превращается в отрицательно заряженный ион: $Э^0 + \bar{e} \rightarrow Э^-$. E_e выражается в эВ и является мерой окислительной способности элемента. Чем больше E_e, тем сильнее выражены окислительные свойства элемента. С увеличением порядкового номера элемента E_e по периодам возрастает, по группам уменьшается.

Наибольшим сродством к электрону обладают фтор, кислород, хлор. Они же являются и самими сильными окислителями.

3.1. Примеры решения задач

Пример 3.1. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют фосфор, сера, хлор? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение. Данные элементы находятся соответственно в $_{15}$P V A; $_{16}$S VI A; $_{17}$Cl VII A-группах и имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня:

$$_{15}\text{P } 3s^2 3p^3; \qquad _{16}\text{S } 3s^2 3p^4;$$

$$_{17}\text{Cl } 3s^2 3p^5.$$

Для большинства элементов главных подгрупп высшая степень окисления равна номеру группы, в которой находится элемент, а низшая степень окисления равна разности N–8, где N – номер группы. Ответ на вопрос задачи см. в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Степени окисления фосфора, серы, хлора

Элемент	Степень окисления		Примеры соединений
	высшая	низшая	
P	+5	–3	H_3PO_4; PH_3
S	+6	–2	SO_3; Na_2S
Cl	+7	–1	$HClO_4$; HCl

Пример 3.2. По каким показателям марганец и бром расположены в одном периоде (4), одной VII группе, но разных подгруппах – А и В?

Решение. Электронная конфигурация атомов марганца и брома соответственно – $_{25}$Mn [Ar]$3d^5 4s^2$; $_{35}$Br [Ar]$4s^2 4p^5$. Количество заполняющихся энергетических уровней в атомах указанных элементов равно 4, значит это элементы 4-го периода. Сумма валентных электронов у каждого атома равна 7, следовательно, это элементы VII группы. Но валентные электроны атома марганца расположены на 4*s*-подуровне внешнего и 3*d*-подуровне предвнешнего уровня, значит, это *d*-элемент и расположен в побочной подгруппе (В). Валентные электроны атома брома находятся на *p*- и

s-подуровнях внешнего уровня. Следовательно, это *p*-элемент и расположен в главной подгруппе (А).

Пример 3.3. У какого из элементов четвертого периода – ванадия или мышьяка – сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом?

Решение. Электронные конфигурации атомов данных элементов:

$$_{23}V\ [Ar]3d^3 4s^2; \quad _{33}As\ [Ar]4s^2 4p^3.$$

Ванадий – *d*-элемент V В-группы, а мышьяк – *p*-элемент V А-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома ванадия два электрона, а у атома мышьяка – пять. Принадлежность элемента к металлам или неметаллам определяется, в основном, числом электронов на внешнем энергетическом уровне. Атомы металлов на внешнем уровне содержат 1–2, реже 3 электрона. Металлы проявляют только восстановительные свойства и, отдавая свои электроны, переходят в положительно заряженные ионы. Отрицательно заряженных ионов металлы не образуют. Атомы неметаллов на внешнем энергетическом уровне имеют 4–7 электронов. Они могут как принимать электроны, т. е. выступать в качестве окислителей, так и отдавать электроны, т. е. быть восстановителями. У неметаллов окислительная функция выражена сильнее, чем восстановительная. Атомы неметаллов образуют отрицательно заряженные ионы. Таким образом, ванадий, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для мышьяка более свойственны окислительные функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих *p*- и *d*-элементы, является преобладание металлических свойств у *d*-элементов. Следовательно, металлические свойства у ванадия выражены сильнее, чем у мышьяка. Газообразное соединение с водородом образует неметалл мышьяк ($As^{-3}H_3$).

Пример 3.4. Вычислите молярную массу и назовите элемент, высший оксид которого отвечает формуле $ЭO_3$, образует с водородом газообразное соединение, массовая доля водорода в котором 1,54%.

Решение. Вычислим содержание элемента в гидриде, приняв массу гидрида за 100%: 100 – 1,54 = 98,46%, т. е. на 98,46 частей массы элемента приходится 1,54 частей массы водорода или на 98,46 г элемента приходится 1,54 г водорода. Зная, что молярная масса эквивалентов водорода равна

1 г/моль, определим молярную массу эквивалентов элемента в гидриде по закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{эл}-\text{та})}{m(\text{Н})} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{эл}-\text{та})}{M_{\text{экв}}(\text{Н})}; \quad \frac{98{,}46}{1{,}54} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{эл}-\text{та})}{1};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{элемента}) = 63{,}9 \text{ г/моль}.$$

Элемент образует высший оксид $ЭO_3$, следовательно, он находится в VI группе. Его высшая степень окисления в соединении с кислородом +6, а низшая – в соединении с водородом –2. Находим молярную массу элемента из соотношения: $M_{\text{экв}} = \frac{M}{|\text{с.о.}|}$. $M = 63{,}9 \cdot 2 = 127{,}8$ г/моль. Следовательно, искомая молярная масса элемента 127,8, а элемент – теллур (Te).

3.2. Контрольные задания

Задание 3.1. Решите задачу из табл. 3.4 в соответствии с выбранным вариантом.

Таблица 3.4

Данные к задачам 61–80

Номер задачи	Условие задачи
61	Исходя из положения марганца, рубидия, мышьяка в периодической системе, составьте формулы оксидов, отвечающих их высшей степени окисления, и соответствующих им гидроксидов
62	У какого из *p*-элементов VII группы – хлора или йода – сильнее выражены неметаллические свойства? Почему? Исходя из высшей степени окисления элементов, напишите формулы кислородсодержащих кислот. Какая из них более сильная?
63	У какого элемента пятого периода – молибдена или теллура – сильнее выражены металлические свойства? Ответ мотивируйте, записав электронные конфигурации атомов этих элементов. Какой из них образует газообразное соединение с водородом? Составьте формулу этого соединения
64	Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание: а) $Mg(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$; б) $Ca(OH)_2$ или $Co(OH)_2$; в) $Ca(OH)_2$ или $Zn(OH)_2$? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида цинка
65	Один из элементов III группы образует оксид с массовой долей кислорода 25,6%. Рассчитайте молярную массу элемента и назовите этот элемент
66	Марганец образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления

Окончание табл. 3.4

Номер задачи	Условие задачи
67	Что называется энергией ионизации? Как изменяется восстановительная активность элементов в главных и побочных подгруппах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему? Значения энергии ионизации элементов I группы соответственно равны (в эВ): Li – 5,4; Cs – 3,9; Cu – 7,7; Au – 9,2. У элементов какой подгруппы восстановительные свойства выражены более резко?
68	Назовите элемент по следующим данным: а) элемент 4 периода, высший оксид $Э_2O_7$, с водородом образует газообразное соединение НЭ; б) элемент 5 периода, высший оксид $ЭO_2$, с водородом газообразных соединений не образует; в) элемент 4 периода, высший оксид ЭО, с водородом дает твердое соединение $ЭH_2$
69	Исходя из положения элемента в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: как изменяется сила кислот в рядах: а) $H_2SO_4 \rightarrow H_2SeO_4 \rightarrow H_2TeO_4$; б) $H_4SiO_4 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow HClO_4$?
70	Что называется сродством к электрону? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Какой из атомов – хлор или йод – является окислителем при образовании молекулы ICl из атомов?
71	Вычислите массовую долю (%) элементов в высших оксидах: а) селена; б) рения; в) осмия; г) индия
72	Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия
73	Почему элементы №39 и №49 расположены в одном периоде (5), одной III группе, но разных подгруппах – А и В?
74	Вычислите молярную массу и назовите элемент, высший оксид которого отвечает формуле $Э_2O_5$, образует с водородом газообразное соединение, массовая доля водорода в котором 8,82%.
75	Напишите формулы высших оксидов и их гидроксидов для элементов с порядковыми номерами 4; 37; 75. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерный характер гидроксида бериллия
76	Какие водородные соединения образуют *p*-элементы третьего периода? Как изменяются кислотные свойства этих соединений в периоде слева направо?
77	Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: а) $Cr(OH)_2$ или $Cr(OH)_3$; б) CuOH или $Cu(OH)_2$; в) $Fe(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$?
78	Какую низшую степень окисления проявляют кремний, азот, селен, бром? Составьте формулы соединения магния с данными элементами в этой их степени окисления
79	Исходя из положения элементов в периодической системе и их степеней окисления, дайте мотивированный ответ, какой из оксидов должен быть более сильным окислителем: а) CrO_3 или WO_3? б) B_2O_3 или Tl_2O_3?
80	Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, мышьяк, теллур и йод? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления

4. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамика изучает возможность и невозможность самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов. Во многих случаях процессы в термодинамических системах протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота Q является функцией состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии

$$Q_V = \Delta U,$$

а при постоянном давлении – изменению *энтальпии* H (от греч. enthalpy – «нагреваю»)

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + pV.$$

Символ «Δ» во всех случаях изменения термодинамических функций означает разность последних между конечным и исходным состоянием системы, в частности

$$\Delta H = H_2 - H_1,$$

где H – энтальпия, Дж, или кДж, кДж/моль.

Изменение энтальпии ΔH равно тепловому эффекту химической реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях (p = const, T = const), когда единственным видом работы является работа расширения газа. Если $\Delta H < 0$, процесс сопровождается выделением теплоты в окружающую среду (экзотермическая реакция), если $\Delta H > 0$, процесс идет с поглощением теплоты (эндотермическая реакция).

Для того чтобы облегчить сравнение энтальпий различных химических реакций, используют понятие «стандартного состояния». *Стандартное состояние – это состояние чистого вещества при давлении 1 атм и заданной температуре.* Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T, обозначают $\Delta_r H_T^o$ (r означает «reaction»). В термохимических уравнениях указывают не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

Тепловой эффект химического процесса, протекающего в условиях $p, T = \text{const}, W = p\Delta V$, не зависит от пути его протекания, а зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции ***(закон Гесса).***

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что с его помощью можно вычислить неизвестную теплоту реакции путем комбинирования термохимических уравнений других изученных реакций.

Следствие 1-го закона Гесса. С термохимическими уравнениями реакций можно обращаться как с алгебраическими уравнениями. Если реакция превращения вещества 1 в вещество 2:1 $\rightarrow$ 2, характеризуется изменением энтальпии $\Delta H_{1\rightarrow 2}$, а реакция 3 $\rightarrow$ 2 характеризуется $\Delta H_{3\rightarrow 2}$, то реакция 1 $\rightarrow$ 3 характеризуется изменением энтальпии:

$$\Delta H_{1\rightarrow 3} = \Delta H_{1\rightarrow 2} - \Delta H_{3\rightarrow 2}.$$

Следствие 2-го закона Гесса. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^0_{298} = \left(\sum n\Delta_f H^0_{298}\right)_{\text{прод.}} - \left(\sum n\Delta_f H^0_{298}\right)_{\text{исх}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

$\Delta_f H^0_{298}$ – стандартные энтальпии образования веществ.

Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества (f означает «formation») при заданной температуре называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества из элементов, находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии. Энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартном состоянии при любой температуре равна нулю. Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках. Энтальпия образования соединения – мера его термодинамической устойчивости.

Следствие 3-го закона Гесса. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^0_{298} = \left(\sum n\Delta_c H^0_{298}\right)_{\text{исх}} - \left(\sum n\Delta_c H^0_{298}\right)_{\text{прод}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты;

$\Delta_c H^0_{298}$ – энтальпии сгорания веществ.

Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Термодинамической вероятностью состояния системы называется число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макро состояние.

Величина S (Дж/моль·К) прямо пропорциональна $\ln W$, поэтому энтропия является мерой неупорядоченности системы:

$$S = R \cdot \ln W,$$

где R – молярная газовая постоянная, Дж/моль·К;

W – термодинамическая вероятность состояния системы.

Энтропия S – так же, как и энтальпия, является термодинамической функцией состояния системы.

Ее значение увеличивается с ростом температуры и уменьшается с ее понижением. При повышении давления энтропия газа уменьшается, а при понижении – увеличивается.

На величину S влияют все факторы, связанные с природой вещества, например, полярность однотипных молекул – $S(HCl)_{(г)} < S(HBr)_{(г)} < S(HI)_{(г)}$, молярная масса молекул – $S(F_2) < S(C1_2) < S(Br_2)$.

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное. Усложнение молекул также сопровождается ростом энтропии.

Стандартное изменение энтропии в химической реакции при $T = 298$ К легко вычислить, используя таблицы термодинамических величин, в которых приводятся стандартные энтропии веществ при T =298 К.

Изменение энтропии $\Delta_r S$ в процессе химической реакции можно подсчитать, используя следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \left(\sum n S^\circ_{298}\right)_{\text{прод}} - \left(\sum n S^\circ_{298}\right)_{\text{исх}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

S°_{298} – стандартные энтропии образования веществ.

При химических взаимодействиях одновременно изменяются энтальпия и энтропия системы, откуда возникла идея сопоставления энтальпийного $\Delta_r H$ и энтропийного $T\Delta_r S$ факторов химической реакции.

Если тенденция к порядку и беспорядку в системе одинакова, то $\Delta H = T\Delta S$, что является математическим условием равновесного состояния системы, из которого ее можно вывести только путем внешнего воздействия.

В процессе перехода системы из одного состояния в другое происходят изменения $\Delta H \neq T\Delta S$.

Устойчивость любой системы определяется соотношением энтальпийного и энтропийного факторов, которые объединяются функцией, называемой ***энергией Гиббса*** ΔG, равной

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, [\Delta G] = \text{кДж/моль, или кДж.}$$

Изменение энергии Гиббса учитывает одновременно изменение энтальпии и энтропии системы, суммируя тенденции к порядку и беспорядку при переходе системы из одного состояния в другое. Именно поэтому ΔG – критерий, определяющий направление самопроизвольного протекания химических процессов.

Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует:

1) если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$, т.е. реакция, протекающая с выделением теплоты и увеличением степени беспорядка, возможна при всех температурах;

2) если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то всегда $\Delta G > 0$, т.е. реакция с поглощением теплоты, сопровождающаяся увеличением степени порядка, невозможна ни при каких температурах;

3) во всех остальных случаях ($\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ и если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$), знак $\Delta G < 0$ зависит от соотношения членов ΔH и ΔS;

4) чем выше температура, тем большее значение приобретает член $T\Delta S$, и при высоких температурах даже эндотермические реакции становятся самопроизвольными.

Стандартную энергию Гиббса реакции рассчитывают по следствию закона Гесса:

$$\Delta_r G^0_{298} = \left(\sum n\Delta_f G^0_{298}\right)_{\text{прод}} - \left(\sum n\Delta_f G^0_{298}\right)_{\text{исх}},$$

где $\Delta_r G^0_{298}$ – стандартные значения энергии Гиббса.

Стандартные значения энергий Гиббса образования простых веществ в стандартных состояниях и модификациях равны нулю.

Изменение стандартной энергии Гиббса при химической реакции (p, T = const) рассчитывается по формуле

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298}.$$

Если пренебречь изменением $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r S^\circ_{298}$ с увеличением температуры, то можно определить температуру $T_{\text{равн}}$, при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta_r H^0_{298}}{\Delta_r S^0_{298}}.$$

4.1. Примеры решения задач

При решении задач этого раздела следует пользоваться табл. Б.1 прил. Б.

Пример 4.1. Исходя из термохимических уравнений

$$H_2(г) + O_2(г) = H_2O_2(ж),\ \Delta H^\circ_1 = -187\ кДж, \quad (4.1)$$

$$H_2O_2(ж) + H_2(г) = 2H_2O(г),\ \Delta H^\circ_2 = -297\ кДж, \quad (4.2)$$

$$H_2O(г) = H_2O(ж),\ \Delta H^\circ_3 = -44\ кДж, \quad (4.3)$$

рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования $H_2O(ж)$.

Решение. Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить:

$$H_2(г) + ½O_2(г) = H_2O(ж),\ \Delta H^0_4 - ? \quad (4.4)$$

В уравнениях (4.1)–(4.3) участвуют $H_2O_2(ж)$ и $H_2O(г)$, которые не входят в уравнение (4.4). Чтобы исключить их из уравнений (4.1)–(4.3), умножим уравнение (4.3) на 2 и сложим все три уравнения:

$$H_2(г) + O_2(г) + H_2O_2(ж) + H_2(г) + 2\,H_2O(г) = \\ = H_2O_2(ж) + 2H_2O(г) + 2H_2O(ж). \quad (4.5)$$

После преобразования уравнения (4.5) и деления его на 2 получаем искомое уравнение (4.4). Аналогичные действия проделаем с тепловыми эффектами:

$$\Delta H_4^0 = \frac{\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + 2 \cdot \Delta H_3^0}{2}.$$

В результате получаем:

$$\frac{-187 - 297 - 44 \cdot 2}{2} = -286 \text{ кДж};$$

т.е. $\Delta H_4^0 = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O(ж)}) = -286$ кДж/моль.

Пример 4.2. Определите тепловой эффект реакции в стандартных условиях (T= 298 К)

$$\text{Al}_2\text{O}_3\text{(корунд)} + 3\text{SO}_3\text{(г)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{(т)}.$$

Решение. Для определения теплового эффекта реакции воспользуемся следствием 2-го закона Гесса. Стандартные теплоты образования исходных веществ и продукта реакции находим в табл. Б.1 прил. Б:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль
Al_2O_3(корунд)	– 1675,0
SO_3(г)	– 395,2
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$(т)	– 3434,0

Поскольку в таблице $\Delta_f H_{298}^0$ приводится в расчете на 1 моль, то при расчете теплового эффекта реакции соответствующее значение $\Delta_f H_{298}^0$ умножается на число моль вещества, участвующего в реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - \Delta_f H_{298}^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\,\Delta_f H_{298}^0 (\text{SO}_3),$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = -3434{,}0 - (-1675) - 3 \cdot (-395{,}2) = -573{,}4 \text{ кДж}.$$

Данная реакция идет с выделением теплоты ($\Delta_r H_{298}^0 < 0$), т.е. является экзотермической.

Пример 4.3. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения ацетилена, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 10 л ацетилена (н. у.)?

Решение. Реакция горения ацетилена протекает по уравнению:

$$C_2H_2(г) + 5½O_2(г) = 2CO_2(г) + H_2O(г).$$

Пользуясь следствием из закона Гесса и справочными данными из табл. Б.1, вычисляем тепловой эффект этой реакции:

$$\Delta_r H^0_{298} = (2\Delta_f H^0_{298}\ (CO_2) + \Delta_f H^0_{298}\ (H_2O)) -$$

$$-(\Delta_f H^0_{298}\ ^0(C_2H_2) + 5½\Delta_f H^0_{298}\ (O_2));$$

$$\Delta_r H^0_{298} = [2(-393,5) + (-241,8)] - (226,8 + 5½\cdot 0) = -1255,6 \text{ кДж}.$$

Термохимическое уравнение реакции горения ацетилена имеет вид:

$$C_2H_2(г) + 5½O_2(г) = 2CO_2(г) + H_2O(г),$$

$$\Delta_r H^0_{298} = -1255,6 \text{ кДж}.$$

Тепловой эффект обычно относят к одному молю вещества. Следовательно, при сжигании 1 моль C_2H_2 выделяется 1255,6 кДж. Однако, по условию задачи сжигается 10 л ацетилена, что составляет 10/22,4 = 0,446 моль C_2H_2, где 22,4 л/моль – мольный объем любого газа при нормальных условиях. Таким образом, при сгорании 0,446 моль (10 л) C_2H_2 выделится $0,446\cdot(-1255,6) = -560$ кДж теплоты.

Пример 4.4. Реакция идет по уравнению

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3.$$

При восстановлении 48 г Fe_2O_3 выделяется 256,1 кДж теплоты. Вычислите тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования Fe_2O_3.

Решение. Число молей Fe_2O_3, содержащихся в 48 г Fe_2O_3, составляет 48/160 = 0,3 моль, где 160 г/моль – молярная масса Fe_2O_3. Так как тепловой эффект относят к 1 моль вещества, то тепловой эффект данной реакции равен $-256,1/0,3 = -853,7$ кДж. Запишем термохимическое уравнение этой реакции

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3,\ \Delta_r H^0_{298} = -853,8 \text{ кДж}.$$

Формула для расчета теплового эффекта данной реакции имеет вид:

$$\Delta_r H^0_{298} = (2\Delta_f H^0_{298}\ (Fe) + \Delta_f H^0_{298}(Al_2O_3)) -$$

$$-(\Delta_f H^0_{298}\ (Fe_2O_3) + 2\Delta_f H^0_{298}(Al)),$$

отсюда находим $\Delta_f H^0_{298}(Fe_2O_3)$

$$\Delta_f H^0_{298}(Fe_2O_3) = 2\Delta_f H^0_{298}(Fe) + \Delta_f H^0_{298}(Al_2O_3) - 2\Delta_f H^0_{298}(Al) - \Delta_r H^0_{298}.$$

После подстановки справочных данных из табл. Б.1 получаем

$$\Delta_f H^0_{298}{}^0(Fe_2O_3) = 2\cdot 0 - 1676 - 2\cdot 0 + 853{,}8 = -822{,}2 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, тепловой эффект реакции равен –853,8 кДж, а $\Delta_f H^0_{298}(Fe_2O_3)$ составляет –822,2 кДж/моль.

Пример 4.5. Объясните знак изменения энтропии в реакциях:

а) $N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$,

б) $C(т) + H_2O(г) = CO_2(г) + H_2(г)$,

в) $2CO(г) + O_2(г) = 2CO_2(г)$.

Решение. Известно, что энтропия газов всегда значительно больше энтропии твердых тел и жидкостей, поэтому в химических реакциях, идущих с участием газообразных веществ, энтропия реакции всегда положительна ($\Delta S^0 > 0$), если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ, и отрицательна ($\Delta S^0 < 0$), если число молей газообразных уменьшается.

Нетрудно увидеть, что в реакции (а) число молей газообразных веществ в системе уменьшается от 4 до 2, поэтому $\Delta S^0_{(а)} < 0$; в реакции (б) число молей газообразных веществ возрастает $\Delta S^0_{(б)} > 0$; в реакции (в) уменьшается $\Delta S^0_{(в)} < 0$.

Пример 4.6. Определите энтропию реакции

$$H_2S(г) + C1_2(г) = 2HC1(г) + S(т).$$

Решение. Поскольку энтропия – функция состояния системы, то ее изменение $\Delta_r S^0_{298}$ в процессе химической реакции можно подсчитать, пользуясь следствием из закона Гесса:

$$\Delta_r S^0_{298} = 2S^0(HCl) + S^0(S) - \left(S^0(H_2S) + S^0(Cl_2)\right).$$

Подставив соответствующие значения энтропии для каждого из веществ, взятые из справочных данных, получаем:

$$\Delta_r S^0_{298} = 2\cdot 186{,}7 + 31{,}88 - 205{,}6 - 223 = -23{,}32 \text{ Дж/К}.$$

Пример 4.7. Рассчитайте энтропийный и энтальпийный факторы протекания процесса при стандартных условиях и 298 К:

$$CO_2(г) + 4H_2(г) = CH_4(г) + 2H_2O(ж).$$

Какой из факторов способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении?

Решение. Для расчета энтальпийного и энтропийного факторов воспользуемся следствием из закона Гесса:

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298}(CH_4) + 2\Delta_f H^0_{298}(H_2O) - \Delta_f H^0_{298}(CO_2) - 4\Delta_f H^0_{298}(H_2);$$

$$\Delta_r H^0_{298} = -74{,}85 + 2\cdot(-285{,}84) - (-393{,}51) = -253 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S^0_{298} = S^0(CH_4) + 2S^0(H_2O) - S^0(CO_2) - 4S^0(H_2);$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 186{,}31 + 2\cdot 70{,}08 - 213{,}68 - 4\cdot 130{,}52 = -409{,}29 \text{ Дж/К}.$$

Энтальпийным фактором процесса является энтальпия реакции. Ссамопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии системы $\Delta_r H^0$. Энтропийный фактор равен произведению абсолютной температуры на энтропию реакции, т.е. $T\Delta_r S^0$. Самопроизвольному течению процесса способствует рост энтропии системы.

В данном случае энтропийный фактор равен:

$$T\Delta_r S^0 = -409{,}29\cdot 298 = -121{,}97 \text{ кДж},$$

величина которого не способствует самопроизвольному протеканию процесса.

Энтальпийный фактор $\Delta_r H^0 = -253$ кДж способствует самопроизвольному протеканию процесса в прямом направлении.

Пример 4.8. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса химической реакции при 298 К и установите возможность ее самопроизвольного протекания в прямом направлении.

$$CuSO_4(т) + 2NH_4OH(ж) = Cu(OH)_2(т) + (NH_4)_2SO_4(т).$$

Решение. Энергия Гиббса $\Delta_r G^0_{298}$ – термодинамическая функция состояния системы. Изменение энергии Гиббса химической реакции может быть рассчитано на основании следствия из закона Гесса:

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_f G^0_{298}(Cu(OH)_2) + \Delta_f G^0_{298}((NH_4)_2SO_4) -$$
$$- \Delta_f G^0_{298}(CuSO_4) - 2\Delta_f G^0_{298}(NH_4OH);$$

$$\Delta_r G^0_{298} = -359{,}4 - 900{,}3 - (-661{,}9) - 2(-254{,}2) = -89{,}4 \text{ кДж}.$$

Любая химическая реакция протекает самопроизвольно в том направлении, которое отвечает при заданных условиях (давлении и температуре) уменьшению величины $\Delta_r G^0_{298}$.

Следовательно, в данном случае возможно самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении, так как $\Delta_r G^0_{298} < 0$.

Пример 4.9. Определите температуру, при которой установится равновесие в системе $CaCO_3(к) \rightleftarrows CaO(к) + CO_2(г)$.

Решение. Для определения температуры, при которой установится равновесие, воспользуемся уравнением

$$T_{равн} = \frac{\Delta_r H^0_{298}}{\Delta_r S^0_{298}}.$$

Для этого сначала вычисляем $\Delta_r H^0_{298}$ и $\Delta_r S^0_{298}$ по формулам:

$$\Delta_r H^0_{298} = (\Delta_f H^0_{298}(CaO) + \Delta_f H^0_{298}(CO_2) - \Delta_f H^0_{298}(CaCO_3);$$

$$\Delta_r S^0_{298} = (S^0(CaO) + S^0(CO_2) - S^0(CaCO_3).$$

Используя справочные данные из табл. Б.1, получаем

$$\Delta_r H^0_{298} = [-635{,}5 + (-393{,}5)] - (-1207{,}1) = 178{,}1 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S^0_{298} = (39{,}7 + 213{,}7) - 92{,}9 = 160{,}5 \text{ Дж/К, или } 0{,}1605 \text{ кДж/К}.$$

Отсюда, температура, при которой устанавливается равновесие:

$$T_{равн} = \frac{178{,}1}{0{,}1605} = 1109{,}5 \text{ К}.$$

Пример 4.10. Вычислите $\Delta_r H^0_{298}$, $\Delta_r S^0_{298}$ и $\Delta_r G^0_T$ реакции, протекающей по уравнению: $Fe_2O_3(к) + 3C(к) = 2Fe(к) + 3CO(г)$. Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температуре 298 и 1000 К? Зависимостью $\Delta_r H^0_{298}$ и $\Delta_r S^0_{298}$ от температуры пренебречь.

Решение. Вычисляем $\Delta_r H^0_{298}$ и $\Delta_r S^0_{298}$:

$$\Delta_r H^0_{298} = (3\Delta_f H^0_{298}(CO) + 2\Delta_f H^0_{298}(Fe)) - (\Delta_f H^0_{298}(Fe_2O_3) + 3\Delta_f H^0_{298}(C);$$

$$\Delta_r H^0_{298} = [3(-110{,}5) + 2\cdot 0] - [-822{,}2 + 3\cdot 0] = -331{,}5 + 822{,}2 = +490{,}7 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S^0_{298} = (2S^0(Fe) + 3S^0(CO) - (S^0(Fe_2O_3) + 3S^0(C);$$

$$\Delta_r S^0_{298} = (2\cdot 27{,}2 + 3\cdot 197{,}5) - (89{,}9 + 3\cdot 5{,}7) = 539{,}9 \text{ Дж/К, или } 0{,}540 \text{ кДж/К}.$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0.$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = 490{,}7 - 298 \cdot 0{,}540 = 329{,}8 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r G_{1000}^0 = 490{,}7 - 1000 \cdot 0{,}540 = -49{,}3 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta_r G_{298}^0 > 0$, а $\Delta_r G_{1000}^0 < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 298 К.

4.2. Контрольные задания

Задание 4.1. Дано уравнение реакции (см. номер задачи в табл. 4.1):

1. Запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите изменение энтальпии реакции $\Delta_r H_{298}^0$ и определите, является ли данная реакция экзо- или эндотермической.

2. Вычислите, какое количество теплоты Q выделяется или поглощается в ходе химической реакции для заданной массы m или объема V одного из вступивших в реакцию веществ.

3. По виду уравнения реакции, не прибегая к расчетам, определите знак изменения энтропии реакции $\Delta_r S_{298}^0$. Вычислите изменение энтропии реакции в стандартных условиях, объясните знак $\Delta_r S_{298}^0$.

4. Определите, какой из факторов, энтальпийный или энтропийный, способствует самопроизвольному течению реакции.

5. Вычислите энергию Гиббса прямой реакции в стандартных условиях $\Delta_r G_{298}^0$ и определите, в каком направлении при 298 К (прямом или обратном) будет протекать реакция.

6. Определите температуру, при которой реакция находится в равновесии ($T_{\text{равн}}$).

7. Рассчитайте $\Delta_r G_T^0$ при

$$T_1 = T_{\text{равн}} - 100;$$
$$T_2 = T_{\text{равн}} + 100.$$

Таблица 4.1

Данные к задачам 81–100

Номер задачи	Уравнение реакции aA + bB = cC + dD	m_A, г	V_B, л
81	$CO(г) + 3H_2(г) = CH_4(г) + H_2O(г)$		11,2
82	$CS_2(г) + 4H_2(г) = 2\ H_2S(г) + CH_4(г)$	38,0	
83	$CO_2(г) + 2H_2(г) = C(графит) + 2H_2O(г)$	33,0	
84	$2NF_3(г) + O_2(г) = 2NOF_3(г)$	42,6	
85	$CO_2(г) + 4H_2(г) = CH_4(г) + 2H_2O(г)$	36,0	
86	$SO_2(г) + 2\ CO(г) = S(т) + 2CO_2(г)$		5,6
87	$2AsCl_3(г) + 3H_2(г) = 2As(г) + 6HC1(г)$	59,9	
88	$CO_2(г) + 3H_2(г) = CH_3OH(ж) + H_2O(ж)$		1,12
89	$SO_2(г) + 2H_2(г) = ½S_2(г) + 2H_2O(ж)$		2,24
90	$CO(г) + 3H_2(г) = CH_4(г) + H_2O(ж)$	14,0	
91	$2PCl_5(г) + O_2(г) = 2POC1_3(г) + 2Cl_2(г)$	51,0	
92	$½S_2(г) + 2CO_2(г) = SO_2(г) + 2CO(г)$		44,8
93	$2NO(г) + 2SO_2(г) = N_2(г) + 2SO_3(г)$	15,0	
94	$2CO(г) + 2H_2(г) = CH_4(г) + CO_2(г)$	21,0	
95	$4S(т) + CH_4(г) = CS_2(г) + 2H_2S(г)$	64,0	
96	$2PCl_3(г) + O_2(г) = 2POCl_3(г)$	61,2	
97	$SO_2(г) + 2H_2S\ (г) = 3S(т) + 2H_2O(г)$		56,0
98	$2NO(г) + Cl_2(г) = 2NOCl(г)$	45,0	
99	$SO_2(г) + 2H_2S(г) = 2H_2O(ж) + 3S(т)$		13,44
100	$2H_2(г) + SO_2(г) = 2H_2O(ж) + S(т)$	22,0	

5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм химических реакций. Объектом изучения является химическая реакция.

Скоростью химической реакции называют *изменение количества вещества n в единицу времени t в единице объема V (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз R (для гетерогенных реакций).*

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализаторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается ***законом действия масс****: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Для реакции aA + bB = cC + dD математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$v = k \cdot C_{\text{A}}^{a} \cdot C_{\text{B}}^{b},$$

где k – константа скорости реакции;

C_{A}, C_{B} – концентрации реагирующих веществ А и В, моль/л;

a, b – стехиометрические коэффициенты.

Значение константы скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры.

В случае гетерогенных реакций концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс. Например, для реакции горения углерода

$$\text{C(к)} + \text{O}_2\text{(г)} = \text{CO}_2\text{(г)}$$

закон действия масс запишется так: $v = k \cdot C_{\text{O}_2}$.

При повышении температуры скорость химических реакций увеличивается. Согласно ***правилу Вант–Гоффа***: *при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2-4 раза*

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_1, v_2 – скорости реакции при температуре T_1 и T_2;

γ – температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°.

Химические реакции делятся на *необратимые* и *обратимые*. Необратимые реакции протекают только в прямом направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции протекают как в прямом, так и в обратном направлениях, при этом ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

Состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется ***химическим равновесием***. *Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии,* называются ***равновесными***. Равновесные концентрации принято обозначать не символом «*C*», а формулой вещества, помещенной в квадратные скобки, например, $C_A^2 = [A]^2$.

Термодинамическим условием химического равновесия является равенство энергии Гиббса химической реакции нулю, т.е. $\Delta_r G_T^0$.

Для обратимой реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ запишем выражение для скорости прямой v_1 и обратной v_2 реакции синтеза аммиака:

$$v_1 = k_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3; \; v_2 = k_2 \cdot [NH_3]^2.$$

В момент равновесия $v_1 = v_2$:

$$k_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3 = k_2 \cdot [NH_3]^2;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = K_{\text{равн}} = K_C,$$

где K_C – константа химического равновесия, выраженная через молярные концентрации веществ.

Для равновесных систем ***закон действия масс*** может быть сформулирован в следующем виде: *отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной при данной температуре.*

Константа равновесия $K_{равн}$ является количественной характеристикой химического равновесия. Она не зависит от начальных концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры. Она также не зависит от пути реакции, ее механизма, а определяется только значением равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции. Зная величину константы равновесия и исходные концентрации реагентов, можно рассчитать равновесные концентрации всех веществ.

$K_{равн}$ показывает соотношение констант прямой и обратной реакции:

– если $K_{равн} > 1$, то равновесие смещено в сторону прямой реакции;

– если $K_{равн} < 1$, то равновесие смещено в сторону обратной реакции.

Если реакция протекает между газами, то вместо концентраций можно пользоваться парциальным давлением газов, и константа равновесия в этом случае обозначается символом K_P.

Например, для реакции $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftarrows 2NH_3(г)$:

$$K_P = \frac{P^2(NH_3)}{P(N_2) \cdot P^3(H_2)}.$$

Если поведение всех газообразных реагентов подчиняется законам идеальных газов ($P_i = C_iRT$), то связь между K_P и K_C можно выразить уравнением

$$K_P = K_C\,(RT)^{\Delta n},$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/ моль·К;

T – абсолютная температура, К;

Δn – разность между числом молей газообразных веществ в правой и левой частях уравнения.

Например, для реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$$\Delta n = 2 - 4 = -2,$$

$$K_P = \frac{[NH_3]^2 \cdot (RT)^2}{[N_2] \cdot (RT) \cdot [H_2]^3 \cdot (RT)^3} = K_C \cdot \frac{1}{(RT)^2} = K_C \cdot (RT)^{-2}.$$

В реакциях, протекающих без изменения объема, $K_P = K_C$.

Между изменением энергии Гиббса и константой равновесия химической реакции существует соотношение

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \cdot \ln K_{равн} = -2{,}3RT \cdot \lg K_{равн}.$$

По известным равновесным концентрациям реагирующих веществ можно определить константу равновесия и соответственно стандартную энергию Гиббса.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока условия равновесия, при которых оно установилось, сохраняются постоянными. При изменении условий равновесия прямая и обратная реакция начинают протекать с разными скоростями и равновесие нарушается. Через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравняются и в системе вновь наступит равновесие, но уже с новыми равновесными концентрациями всех веществ. *Переход системы из одного равновесного состояния в другое* называется ***смещением равновесия***. Направление смещения равновесия определяется ***принципом Ле Шателье***: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия*.

При увеличении концентрации исходных веществ или уменьшении концентрации продуктов реакции равновесие смещается в сторону продуктов реакции. При увеличении концентраций продуктов реакции или уменьшении концентраций исходных веществ равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Когда в реакциях участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении давления. При увеличении давления в системе равновесие смещается в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа, т. е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с возрастанием числа молекул газов, т. е. в сторону увеличения давления.

При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, при понижении – в направлении экзотермической реакции.

5.1. Примеры решения задач

Пример 5.1. Реакция между веществами A и B выражается уравнением 2A + B = D. Начальные концентрации составляют: C_A = 5 моль/л,

C_B = 3,5 моль/л. Константа скорости равна 0,4 моль/л·с. Вычислите скорость реакции в начальный момент и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 60% вещества А.

Решение. По закону действия масс $v = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$, в начальный момент скорость v_1 = 0,4·5²·3,5 = 35 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. По истечении некоторого времени в реакционной смеси останется 60% вещества А, т. е. концентрация вещества А станет равной 5·0,6 = 3 моль/л. Значит, концентрация А уменьшилась на 5 – 3 = 2 моль/л. Так как А и В взаимодействуют между собой в соотношении 2:1, то концентрация вещества В уменьшилась на 1 моль и стала равной 3,5 – 1 = 2,5 моль/л. Следовательно, v_2 = 0,4·3²·2,5 = 9 моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.

Пример 5.2. При 323 К некоторая реакция заканчивается за 30 с. Определите, как изменится скорость реакции и время ее протекания при 283 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

Решение. По правилу Вант-Гоффа находим во сколько раз изменится скорость реакции:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_3 - T_1}{10}} = 2^{\frac{283-323}{10}} = 2^{-4} = \frac{1}{16}.$$

Скорость реакции уменьшается в 16 раз. Скорость реакции и время ее протекания связаны обратно пропорциональной зависимостью. Следовательно, время протекания данной реакции увеличится в 16 раз и составит

$$30 \cdot 16 = 480 \text{ с} = 8 \text{ мин.}$$

Пример 5.3. При некоторой температуре в системе

$$N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftarrows 2NH_3(г)$$

равновесные концентрации составляли (моль/л): $[N_2]$ = 1,5; $[H_2]$ = 1,7; $[NH_3]$ = 2,6. Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}.$$

Подставляя данные задачи, получаем

$$K_C = \frac{(2,6)^2}{1,5 \cdot (1,7)^3} = 0,92.$$

Исходные концентрации азота и водорода находим на основе уравнения реакции. Согласно уравнению реакции на образование 2 моль NH_3 расходуется 1 моль N_2. По условию задачи образовалось 2,6 моль NH_3, на что израсходовалось 1,3 моль N_2. Учитывая равновесную концентрацию азота, находим его исходную концентрацию $C(N_2) = 1,5 + 1,3 = 2,8$ моль/л.

По уравнению реакции на образование 2 моль NH_3 необходимо 3 моль H_2, а для получения 2,6 моль NH_3 требуется $3 \cdot 2,6/2 = 3,9$ моль H_2. Исходная концентрация водорода равна $C(H_2) = 1,7 + 3,9 = 5,6$ моль/л. Таким образом, $K_C = 0,92$, исходные концентрации составляли $C(N_2) = 2,8$ моль/л, $C(H_2) = 5,6$ моль/л.

Пример 5.4. Реакция протекает по уравнению $A + B \leftrightarrow D + F$. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ A и B соответственно равны 2 и 1,2 моль/л, а константа равновесия реакции $K_C = 1$.

Решение. Так как все вещества в данной реакции реагируют в одинаковых соотношениях, обозначим изменение концентрации всех реагирующих веществ через x. К моменту установления равновесия образовалось x моль D и x моль F и соответственно $[D] = x$; $[F] = x$. По уравнению реакции на столько же уменьшились концентрации A и B, т.е. $[A] = 2 - x$; $[B] = 1,2 - x$. Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия

$$K_C = \frac{[D]\ [F]}{[A]\ [B]}; \qquad 1 = \frac{x \cdot x}{(2-x)(1,2-x)}; \qquad x = 0,75.$$

Отсюда равновесные концентрации равны:

$[D] = 0,75$ моль/л; $[F] = 0,75$ моль/л;

$[A] = 2 - 0,75 = 1,25$ моль/л;

$[B] = 1,2 - 0,75 = 0,45$ моль/л.

Пример 5.5. Объемный состав реакционной газовой смеси в момент равновесия для реакции $2A \rightleftarrows 2B + D$ был следующий: 89% A; 7% B; 4% D.

Найдите K_P и K_C для этой реакции, если общее давление в системе при температуре 900 К равно 10^5 Па.

Решение. Для реакции, протекающих между газами, при вычислении константы равновесия удобно пользоваться парциальными давлениями реагирующих веществ. Парциальным давлением газа в смеси называется давление, которое производил бы этот газ, занимая при тех же физических условиях объем всей газовой смеси. Общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений газов.

Для данной реакции парциальные давления составляют $P_A = 0{,}89 \cdot 10^5$ Па, $P_B = 0{,}07 \cdot 10^5$ Па, $P_D = 0{,}04 \cdot 10^5$ Па. Подставляем эти значения в выражение константы равновесия:

$$K_P = \frac{P_B^2 \cdot P_D}{P_A^2} = \frac{(0{,}07 \cdot 10^5)^2 \cdot 0{,}04 \cdot 10^5}{(0{,}89 \cdot 10^5)^2} = 24{,}74.$$

K_C рассчитываем по уравнению:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}.$$

Так как для данной реакции

$$\Delta n = 3 - 2 = 1,$$

то

$$K_C = \frac{K_P}{RT} = \frac{24{,}74}{8{,}314 \cdot 900} = 0{,}0033 = 3{,}3 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, $K_P = 24{,}74$; $K_C = 3{,}3 \cdot 10^{-3}$.

Пример 5.6. Реакция протекает по уравнению $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$. В каком направлении сместится химическое равновесие, если объем системы уменьшить в 3 раза?

Решение. В начальный момент времени скорости прямой и обратной реакции были следующие:

$$v_{пр} = k_1 \cdot C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}; \; v_{обр} = k_2 \cdot C_{SO_3}^2.$$

При уменьшении объема в 3 раза концентрации всех веществ увеличатся в 3 раза. После увеличения концентрации скорость прямой реакции стала

$$v_{пр} = k_1 \cdot (3C_{SO_2})^2 \cdot (3C_{O_2}) = 27k_1 \cdot C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2},$$

т.е. возросла в 27 раз;

а скорость обратной реакции

$$v_{обр} = k_2 \cdot (3C_{SO_3})^2 = 9k_2 \cdot C^2_{SO_3},$$

т.е. возросла в 9 раз.

Следовательно, равновесие сместится в сторону прямой реакции (вправо).

Пример 5.7. В какую сторону сместится химическое равновесие реакции A + B ↔ D, если повысить температуру на 30 °С? Температурные коэффициенты скорости прямой и обратной реакции соответственно равны 2 и 3.

Решение. При повышении температуры на 30 °С скорость прямой реакции возрастет в

$$\frac{v_{2,пр}}{v_{1,пр}} = \gamma_{пр}^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \gamma_{пр}^{\frac{\Delta T}{10}} = 2^3 = 8 \text{ раз},$$

а скорость обратной в

$$\frac{v_{2,обр}}{v_{1,обр}} = \gamma_{обр}^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \gamma_{обр}^{\frac{\Delta T}{10}} = 3^3 = 27 \text{ раз}.$$

Так как скорость обратной реакции возросла в 27 раз, а скорость прямой в 8 раз, то равновесие этой реакции при повышении температуры на 30 °С сместится в сторону обратной реакции (влево).

Пример 5.8. Как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если в системе

$$2NO(г) + O_2(г) \rightleftarrows 2NO_2(г)$$

уменьшить давление в 2 раза? Произойдет ли при этом смещение равновесия? Если да, то в какую сторону?

Решение. До уменьшения давления выражения для скорости прямой и обратной реакции имели вид:

$$v_{пр} = k_1 \cdot C^2_{NO} \cdot C_{O_2}; \; v_{обр} = k_2 \cdot C^2_{NO_2}.$$

При уменьшении давления в 2 раза концентрации всех реагирующих веществ уменьшаются в 2 раза, так как общий объем системы увеличивается в 2 раза.

Тогда

$$v_{пр}' = k_1 \cdot \left(\frac{1}{2} C_{NO}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2} C_{O_2}\right) = \frac{1}{8} k_1 \cdot C^2_{NO} \cdot C_{O_2};$$

$$v_{\text{обр}}' = k_2 \cdot \left(\frac{1}{2} C_{NO_2}\right)^2 = \frac{1}{4} k_2 \cdot C_{NO_2}^2.$$

В результате уменьшения давления скорость прямой реакции уменьшилась в 8 раз, а скорость обратной в 4 раза. Таким образом, скорость обратной реакции будет в 2 раза больше, чем прямой и смещение равновесия произойдет в сторону обратной реакции, т. е. в сторону разложения NO_2.

5.2. Контрольные задания

Задание 5.1. Дано уравнение реакции (см. номер варианта в табл. 5.1).

1. Запишите кинетические уравнения скоростей прямой $v_{\text{пр}}$ и обратной $v_{\text{обр}}$ реакций. Гомо- или гетерогенной является данная реакция?

2. Рассчитайте скорость прямой реакции в начальный момент времени $v_{\text{о,пр}}$ при $C_{\text{о}}$. Как изменится скорость прямой реакции к моменту времени v_t, когда прореагирует 20 % вещества *B*?

3. Рассчитайте изменение скорости прямой реакции при одновременном повышении давления в системе в 3 раза (v_p) и температуры на 20 °С при $\gamma = 2$ (для четных вариантов); при одновременном понижении давления в системе в 2 раза (v_p) и температуры на 20 °С при $\gamma = 2$ (для нечетных вариантов).

Задание 5.2. Даны уравнение реакции и исходные концентрации веществ (см. номер варианта в табл. 5.1).

1. Запишите выражение для константы равновесия химической реакции через концентрации K_C.

2. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ к моменту времени, когда прореагирует 30 % вещества *A* и вычислите константу равновесия.

3. Укажите направление смещения равновесия при изменении каждого из факторов ($C_{\text{исх}}$, P_i, V и T).

Таблица 5.1

Данные к задачам 101–120

Номер задачи	Задание 1, 2			Изменение внешних условий			
	aA + bB → cC + dD	C_o(A), моль/л	C_o(B), моль/л	$C_{исх}$	P_i	V	T
101	$2CO(г) + SO_2(г) = S(т) + 2CO_2(г)$	0,6	0,8	↑	↓	↓	↓
102	$N_2(г) + 2SO_2(г) = 2NO_2(г) + 2S(г)$	0,5	0,8	↑	↑	↑	↓
103	$CS_2(г) + 2H_2S(г) = 4S(т) + CH_4(г)$	0,8	1,6	↓	↓	↑	↑
104	$2BCl_3(г) + 3H_2(г) = 2B(т) + 6HCl(г)$	1,4	2,0	↑	↑	↓	↓
105	$C(т) + 2N_2O(г) = CO_2(г) + 2N_2(г)$	–	2,0	↑	↑	↓	↓
106	$CO(г) + 3H_2(г) = CH_4(г) + H_2O(г)$	0,45	1,5	↑	↓	↑	↑
107	$CS_2(г) + 2Cl_2(г) = CCl_4(г) + 2S(т)$	0,2	0,6	↑	↑	↓	↓
108	$SiCl_4(г) + 2H_2(г) = Si(т) + 4HCl(г)$	2,3	3,0	↑	↓	↑	↑
109	$SO_2(г) + 3F_2(г) = SF_6(г) + O_2(г)$	3,0	2,0	↓	↓	↑	↑
110	$CS_2(г) + 4H_2(г) = 2H_2S(г) + CH_4(г)$	2,0	3,0	↑	↑	↓	↓
111	$CO_2(г) + 2H_2(г) = C(т) + 2H_2O(г)$	1,2	3,2	↓	↓	↑	↑
112	$CH_4(г) + 2Cl_2(г) = CCl_4(г) + 2H_2(г)$	1,4	2,8	↑	↑	↓	↓
113	$2AsCl_3(г) + 3H_2(г) = 2As(г) + 6HCl(г)$	0,2	0,4	↑	↑	↑	↑
114	$CO(г) + 3H_2(г) = CH_4(г) + H_2O(ж)$	1,2	2,1	↓	↓	↑	↑
115	$SO_2(г) + 2H_2S(г) = 3S(т) + 2H_2O(г)$	1,0	1,2	↓	↓	↓	↓
116	$2PCl_5(г) + O_2(г) = 2POCl_3(г) + 2Cl_2(г)$	0,5	0,5	↓	↑	↑	↓
117	$SO_2(г) + 2H_2(г) = 2H_2O(г) + S(т)$	0,25	0,4	↓	↓	↓	↓
118	$2H_2S(г) + CH_4(г) = CS_2(г) + 4H_2(г)$	1,5	1,5	↓	↑	↑	↓
119	$CO_2(г) + 3H_2(г) = CH_3OH(г) + H_2O(г)$	2,3	3,0	↑	↑	↑	↑
120	$CO_2(г) + 4H_2(г) = CH_4(г) + 2H_2O(г)$	2,0	4,0	↓	↓	↓	↓

6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Растворы *– гомогенные (однородные) системы переменного состава двух и большего числа веществ (компонентов), одним из которых является растворитель.* Они могут быть газовыми (например, воздух), жидкими и твердыми (например, многие сплавы).

В жидких растворах компонент, находящийся в избытке, является растворителем, все остальные компоненты – растворенные вещества. В растворах протекают многие природные и промышленные процессы; изучение свойств растворов связано с такими практическими проблемами, как разделение веществ (газов, нефти), глубокая очистка, подбор растворителей для реализации технологических процессов.

Основная характеристика растворов – это концентрация, которая отражает содержание растворенных веществ в единице массы, единице объема раствора или растворителя.

Массовая доля – это отношение массы растворенного вещества к массе раствора (в % – число грамм растворенного вещества в 100 г раствора):

$$w_{\%} = \frac{m_{\text{В}} \cdot 100}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{В}} \cdot 100}{m_{\text{В}} + m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{В}} \cdot 100}{\rho \cdot V},$$

где $m_{\text{В}}$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, г;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г;

ρ – плотность раствора, г/мл;

V – объем раствора, мл.

Молярная концентрация (символ – C, единица измерения – моль/л, или M) – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V},$$

где n – количество растворенного вещества, моль;

m – масса растворенного вещества, г;

M – молярная концентрация вещества, г/моль;

V – объем раствора, л.

Молярная концентрация эквивалентов или эквивалентная концентрация (символ – $C_{экв}$, единица измерения – моль/л, или н) – число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_{экв} = \frac{n_{экв}}{V} = \frac{m}{M_{экв} \cdot V},$$

где $n_{экв}$ – количество эквивалентов вещества, моль;

m – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, л;

$M_{экв}$ – молярная масса эквивалентов вещества (эквивалентная масса), г/моль.

Моляльная концентрация (символ – C_m, единица измерения – моль/кг) равна число молей растворенного вещества в одном килограмме (1000 г) растворителя

$$C_m = \frac{n}{m_{р-ля}} = \frac{m}{M \cdot m_{р-ля}},$$

где n – количество вещества, моль;

m – масса вещества, г;

$m_{р-ля}$ – масса растворителя, кг;

M – молярная масса вещества, г/моль.

Титр (символ – T, единица измерения – г/мл) – число граммов растворенного вещества в объеме раствора (мл):

$$T = \frac{m}{V},$$

где m – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, мл.

Жидкие растворы подразделяются на растворы электролитов, способные проводить электрический ток, и растворы неэлектролитов, которые не электропроводны.

Электропроводность электролита можно объяснить только присутствием в растворе заряженных частиц, которые образуются за счет распада молекулы вещества под действием молекул растворителя.

Процесс распада электролиты на ионы под действием полярных молекул растворителя называется ***электролитической диссоциацией.***

К электролитам относятся кислоты, основания, соли.

Кислоты *– это электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием катионов водорода:*

$$HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-; \qquad HCN \leftrightarrow H^+ + CN^-.$$

Основания *– электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов:*

$$Ba(OH)_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + 2\,OH^-;$$

$$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-.$$

Существуют электролиты, которые могут диссоциировать по типу кислоты и по типу основания. Такие электролиты называются ***амфотерными***. К ним относятся гидроксиды амфотерных элементов, а также гидроксиды металлов, находящихся в промежуточной степени окисления, например, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и др. Диссоциацию растворенной части амфотерного гидроксида по обоим типам можно представить следующей схемой:

$$H^+ + RO^- \leftrightarrow ROH \leftrightarrow R^+ + OH^-.$$

В насыщенном водном растворе амфотерного гидроксида ионы H^+, RO^- и R^+, OH^- находятся в состоянии равновесия, поэтому амфотерные гидроксиды взаимодействуют и с кислотами и с основаниями. При добавлении кислоты равновесие смещается в сторону диссоциации по типу основания, при добавлении основания – в сторону диссоциации по типу кислоты.

Соли *– электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют, отщепляя положительные ионы, отличные от ионов водорода, и отрицательные ионы, отличные от гидроксид-ионов*, например:

$$Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

$$CuOHCl \leftrightarrow CuOH^+ + Cl^-$$

$$KHCO_3 \leftrightarrow K^+ + HCO_3^-.$$

Количественно диссоциация характеризуется *степенью диссоциации* α, которая равна отношению концентрации молекул, распавшихся на ионы C, к общей концентрации растворенного электролита C_o, и измеряется в долях или процентах:

$$\alpha = \frac{C}{C_0}.$$

По величине α электролиты делятся на слабые с $\alpha < 30\%$ и сильные с $\alpha > 30\%$.

На степень диссоциации электролита влияет природа вещества и растворителя, концентрация раствора электролита (чем выше концентрация, тем ниже α), температура (чем выше *T*, тем выше α).

У сильных электролитов в растворе диссоциируют на ионы практически все молекулы, у слабых – лишь небольшая часть молекул.

К сильным электролитам в водных растворах относятся гидроксиды *s*-элементов (кроме $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$), гидроксиды лантаноидов типа $La(OH)_3$, растворимые соли, неорганические кислоты – HNO_3, HCl, HBr, HI, $HClO_4$, $HMnO_4$, разбавленная H_2SO_4.

К слабым электролитам в водных растворах относятся основания *d*-, *f*-, *p*-элементов и NH_4OH, почти все органические кислоты, например, CH_3COOH, неорганические кислоты H_2CO_3, H_2SO_3, H_2SiO_3, HCN, HNO_2, H_3PO_4, HF, вода H_2O и другие.

В растворе слабого электролита устанавливается равновесие, характеризуемое *константой диссоциации.* ***Константа диссоциации $K_д$*** *– отношение произведения равновесных концентраций ионов в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов к концентрации недиссоциированных молекул.*

Константа диссоциации $K_д$ характеризует способность веществ распадаться на ионы: чем выше $K_д$, тем больше концентрация ионов в растворе. Например, муравьиная и уксусная кислоты – это органические кислоты, относятся к слабым электролитам ($\alpha < 30$). Диссоциацию этих кислот можно представить следующим образом:

$$HCOOH \leftrightarrow H^+ + HCOO^-;$$

$$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-.$$

Константа равновесия для каждой кислоты:

$$K_д = \frac{[H^+]\cdot[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1{,}8\cdot10^{-4} \text{ и } K_д = \frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8\cdot10^{-5}.$$

Таким образом, муравьиная кислота HCOOH в 10 раз более сильный электролит, чем уксусная CH_3COOH.

Состояние электролита в растворе отражают ионные уравнения реакций обмена.

Реакции в растворах электролитов протекают между ионами и идут практически необратимо, если в результате реакции образуются осадки, газы и слабые электролиты. Обычно такие реакции изображаются при помощи ионно-молекулярных уравнений, в которых осадки, газы, слабые электролиты пишутся в виде молекул, хорошо растворимые сильные электролиты – в виде ионов. Одинаковые ионы из обеих частях уравнения исключаются.

Порядок составления ионных уравнений реакции

1. Записывают молекулярное уравнение реакции

$$MgCl_2 + 2AgNO_3 \rightarrow 2AgCl + Mg(NO_3)_2.$$

2. Определяют растворимость каждого из веществ с помощью таблицы растворимости (см. табл. Б.2, прил. Б):

р р н р

$$MgCl_2 + 2AgNO_3 \rightarrow 2AgCl + Mg(NO_3)_2$$

3. Записывают полное ионное уравнение реакции

$$Mg^{2+} + 2Cl^- + 2Ag^+ + 2NO_3^- \rightarrow 2AgCl\downarrow + Mg^{2+} + 2NO_3^-.$$

4. Составляют сокращенное ионное уравнение, сокращая одинаковые ионы с обеих сторон:

$$\cancel{Mg^{2+}} + \cancel{2}Cl^- + \cancel{2}Ag^+ + \cancel{2NO_3^-} \rightarrow \cancel{2}AgCl\downarrow + \cancel{Mg^{2+}} + \cancel{2NO_3^-};$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow.$$

Примеры написания ионно-обменных реакций

1) $ZnCl_2 + 2KOH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2KCl$;

$Zn^{2+} + 2Cl^- + 2K^+ + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2K^+ + 2Cl^-$ (одинаковые ионы в левой части и правой сокращаем);

$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$ (образовался осадок, реакция необратимая).

2) $2NH_4OH + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$

$2NH_4OH + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O$ (NH_4OH и H_2O слабые электролиты на ионы не расписываются);

$2NH_4OH + 2H^+ \rightarrow 2NH_4^+ + 2H_2O$ (присутствуют слабые электролиты, реакция необратимая).

3) $CuS + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2S$;

$CuS\downarrow + 2H^+ + 2NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_3^- + H_2S\uparrow$;

$CuS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2S\uparrow$;

4) $H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$;

$H_2S + 2Na^+ + 2OH^- \rightarrow 2Na^+ + S^{2-} + 2H_2O$;

$H_2S + 2OH^- \rightarrow S^{2-} + 2H_2O$;

5) $CaCl_2 + K_2SO_4 \leftrightarrow CaSO_4 + 2KCl$;

$Ca^{2+} + 2Cl^- + 2K^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2Cl^-$ (все соединения – сильные электролиты, хорошо растворимые в воде, поэтому расписаны на ионы, реакция обратимая).

Ионообменные реакции могут проходить между молекулами воды и ионами растворенной соли, что приводит к процессу гидролиза.

Гидролиз – это *обменное взаимодействие ионов соли с водой, которое приводит к образованию слабого электролита и сопровождается изменением pH-среды*.

Суть гидролиза заключается в следующем. При внесении в воду солей, в состав которых входят анионы слабых кислот или катионы слабых оснований, эти ионы связываются с ионами H^+ или OH^- из воды с образованием слабого электролита, в результате чего нарушается равновесие электролитической диссоциации воды $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$. В растворе накапливаются ионы H^+ или OH^-, сообщая полученному раствору кислую или щелочную реакцию. Катионы сильных оснований и анионы сильных кислот не образуют с ионами воды слабых электролитов, поэтому *соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются*. Таким образом, ***гидролизу подвергаются соли***, образованные слабым основанием и сильной кислотой; слабой кислотой и сильным основанием; слабым основанием и слабой кислотой. В таком случае в растворе могут устанавливаться следующие равновесия:

а) при гидролизе аниона (A^-) слабой кислоты:

$$A^- + HOH \leftrightarrow HA + OH^-$$

(образуются ионы OH^-, среда щелочная, $pH > 7$).

б) при гидролизе катиона (B^+) слабого основания:

$$B^+ + HOH \leftrightarrow BOH + H^+$$

(образуются ионы H^+, среда кислая, $pH < 7$).

в) при гидролизе катиона слабого основания и аниона слабой кислоты:

$A^- + HOH \leftrightarrow HA + OH^-$; $B^+ + HOH \leftrightarrow BOH + H^+$

(образуются ионы H^+ и OH^-, среда близка к нейтральной, pH ≈ 7).

Гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами или многокислотными основаниями, протекает ступенчато, причем преимущественно по первой ступени с образованием кислых или основных солей. Введение дополнительного количества ионов H^+ или OH^- в равновесную систему может усилить или подавить процесс гидролиза в соответствии с принципом Ле Шателье.

6.1. Примеры решения задач

Пример 6.1. Рассчитать молярную, эквивалентную, моляльную, процентную концентрации и титр раствора, содержащего 30 г H_3PO_4 в 250 мл раствора, плотность которого (ρ = 1,11 г/мл).

Решение. Для определения указанных концентраций все необходимые данные известны. Записываем формулу и подставляем значения, если необходимо, переводим объем в нужные единицы измерения (л или мл).

1. Молярная концентрация

$$C = \frac{m_{H_3PO_4}}{M_{H_3PO_4} \cdot V}. \qquad (6.1)$$

Молярная масса $M(H_3PO_4)$ = 98 г/моль.

Объем необходимо перевести в л и все значения подставить в формулу (6.1):

$$C = \frac{30}{98 \cdot 0{,}25} = 1{,}22 \text{ моль/л}.$$

2. Эквивалентная концентрация

$$C_{экв} = \frac{m}{M_{экв} \cdot V} \qquad (6.2)$$

Эквивалентная масса $M_{экв,H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32{,}7$ г/моль.

Подставляем значения в формулу (6.2):

$$C_{экв} = \frac{30}{32{,}7 \cdot 0{,}25} = 3{,}67 \text{ моль/л}.$$

3. Моляльная концентрация

$$C_m = \frac{m_{H_3PO_4}}{M_{H_3PO_4} \cdot m_{р\text{-}ля}}. \qquad (6.3)$$

Для расчета этой концентрации необходимо определить массу растворителя:

$$m_{растворителя} = m_{раствора} - m(H_3PO_4) = \rho \cdot V - m(H_3PO_4);$$

$$m_{растворителя} = 250 \cdot 1{,}11 - 30 = 247{,}5 \text{ г} = 0{,}2475 \text{ кг};$$

$$C_m = \frac{30}{98 \cdot 0{,}2475} = 1{,}24 \text{ моль/кг}.$$

4. Процентная концентрация

$$w_{\%} = \frac{m_{H_3PO_4} \cdot 100}{\rho \cdot V}. \qquad (6.4)$$

Подставляем значения в формулу (6.4):

$$w_{\%} = \frac{30 \cdot 100}{1{,}11 \cdot 250} = 10{,}8\ \%.$$

5. Титр раствора

$$T = \frac{m_B}{V} = \frac{30}{250} = 0{,}12 \text{ г/мл}.$$

Пример 6.2. Рассчитать молярную, эквивалентную концентрации, титр для раствора с массовой долей $w_{\%}$ уксусной кислоты в нем, равной 1,5 %, плотность раствора 1,020 г/мл, объемом 1 л.

Решение. 1. Зная массовую долю уксусной кислоты в растворе и плотность раствора, можно рассчитать массу CH_3COOH в этом растворе, выразив m из первоначальной формулы

$$w_{\%} = \frac{m_B \cdot 100}{\rho \cdot V},$$

$$m_{CH_3COOH} = \frac{w_{\%} \cdot \rho \cdot V}{100} = \frac{1{,}5 \cdot 1{,}020 \cdot 1000}{100} = 15{,}3 \text{ г}.$$

2. Молярная концентрация рассчитывается по формуле

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

эквивалентная концентрация рассчитывается по формуле

$$C_{экв} = \frac{m}{M_{экв} \cdot V}.$$

Молярная концентрация CH_3COOH и молярная концентрация эквивалента CH_3COOH – величины равные, так как CH_3COOH – кислота одноосновная:

$$C_{CH_3COOH} = C_{экв,CH_3COOH} = \frac{15{,}3}{60 \cdot 1} = 0{,}2548 \text{ моль/л},$$

так как $M_{CH_3COOH} = M_{экв,\ CH_3COOH} = 2 \cdot 12 + 2 \cdot 16 + 4 \cdot 1 = 60$ г/моль.

3. Титр раствора CH_3COOH рассчитаем по формуле

$$T_{CH_3COOH} = \frac{C_{экв,\ CH_3COOH} \cdot M_{экв,\ CH_3COOH}}{1000} = \frac{0{,}2548 \cdot 60}{1000} = 0{,}01530 \text{ г/мл}.$$

Пример 6.3. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в водном растворе веществ: 1) HC1 и NaOH; 2) H_2S и KOH; 3) $Ni(OH)_2$ и HNO_3; 4) $Cu(OH)_2$ и H_2S; 5) $CuCO_3$ и HC1.

Решение. 1. Молекулярное уравнение:

$$HC1 + NaOH \rightarrow H_2O + NaCl,$$

HC1, NaOH, NaCl – сильные растворимые электролиты, поэтому их записывают в виде ионов; слабый электролит H_2O записывают в виде молекулы:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-.$$

Это уравнение содержит одинаковые ионы в левой и правой частях, и является вспомогательным. Его записывать не обязательно, в дальнейшем оно будет опущено. Ионно-молекулярное уравнение

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

отражает суть процесса нейтрализации сильной кислоты и сильного основания и соответствует другим подобным молекулярным уравнениям, например:

$$H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow 2H_2O + K_2SO_4;$$

$$2HNO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow 2H_2O + Ba(NO_3)_2 \text{ и др.}$$

2. При избытке KOH

$$H_2S + 2KOH \rightarrow 2H_2O + K_2S$$

H_2S и H_2O – слабые электролиты, причем более слабым из них является вода, поэтому реакция протекает в сторону ее образования.

Ионно-молекулярное уравнение

$$H_2S + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + S^{2-}.$$

При недостатке КОН образуется кислая соль KHS:

$$H_2S + KOH \rightarrow H_2O + KHS.$$

Кислая соль является сильным электролитом и диссоциирует нацело:

$$KHS \rightarrow K^+ + HS^-,$$

с учетом этого

$$H_2S + OH^- \rightarrow H_2O + HS^-.$$

3. Молекулярное уравнение

$$Ni(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow 2H_2O + Ni(NO_3)_2\downarrow.$$

$Ni(OH)_2$ – труднорастворимое соединение. Реакция возможна, так как гидроксид-ионы OH^- прочней связаны в молекуле слабого электролита H_2O, чем в осадке $Ni(OH)_2$. Ионно-молекулярное уравнение:

$$Ni(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + Ni^{2+}$$

соответствует и другим молекулярным уравнениям растворения $Ni(OH)_2$ в сильных кислотах. Например, $Ni(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + NiSO_4$ и др.

4. Молекулярное уравнение

$$Cu(OH)_2 + H_2S \rightarrow CuS + 2H_2O.$$

В этой реакции ни одно из веществ практически не диссоцирует на ионы: H_2S и H_2O – слабые электролиты, $Cu(OH)_2$ и CuS – труднорастворимые соединения. Реакция протекает в сторону наиболее сильного связывания ионов (CuS менее растворим, чем $Cи(OH)_2$; H_2O более слабый электролит, чем H_2S). Ионно-молекулярное уравнение имеет ту же форму записи, что и молекулярное.

5. Молекулярное уравнение:

$$CuCO_3 + 2HC1 \rightarrow CuC1_2 + H_2O + CO_2.$$

Слабая угольная кислота H_2CO_3, которая должна образоваться в результате ионного обмена, при значительных концентрациях разлагается на H_2O и CO_2. Учитывая, что $CuCO_3$ – труднорастворимое соединение, H_2O – слабый электролит, а CO_2 – газ, получаем ионно-молекулярное уравнение:

$$CuCO_3 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O + CO_2.$$

Пример 6.4. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые описываются сокращенными ионными уравнениями:

$$3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ba_3(PO_4)_2;$$
$$2H^+ + SO_3^{2-} \rightarrow H_2O + SO_2;$$
$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2.$$

Решение. В левой части сокращенного ионного уравнения указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов в воде. Следовательно, для составления молекулярных уравнений следует использовать растворимые электролиты (см. табл. Б.2, прил. Б).

Например:

$$3BaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$$

запишем это уравнение в ионно-молекулярном виде:

$$3Ba^{2+} + 6Cl^- + 6Na^+ + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6Na^+ + 6Cl^-$$

и в сокращенно-ионном, с учетом одинаковых ионов в левой и правой частях уравнения:

$$3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow.$$

Мы получили искомое уравнение. Следовательно, наши рассуждения верны. Аналогично для остальных уравнений:

$$2HCl + K_2SO_3 \rightarrow H_2O + SO_2 + 2KCl;$$
$$2H^+ + 2Cl^- + 2K^+ + SO_3^{2-} \rightarrow H_2O + SO_2 + 2K^+ + 2Cl^-;$$
$$2H^+ + SO_3^{2-} \rightarrow H_2O + SO_2.$$
$$MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + Na_2SO_4;$$
$$Mn^{2+} + SO_4^{2-} + 2Na^+ + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2 + 2Na^+ + SO_4^{2-};$$
$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2.$$

Пример 6.5. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) $Ga_2(SO_4)_3$; б) K_2S. Какая среда в растворе каждой из солей и величина pH (pH > 7 или pH < 7)?

Решение: 1. Сульфат галлия $Ga_2(SO_4)_3$ образован слабым трехкислотным основанием $Ga(OH)_3$ и сильной кислотой H_2SO_4. Гидролизу подвержен ион, образующий слабый электролит. Поэтому гидролиз протекает по катиону:

$$\underline{Ga^{3+} + HOH} \leftrightarrow GaOH^{2+} + \mathbf{H^+} \qquad (6.5)$$

Гидролиз по II и III ступеням протекает в значительно меньшей степени, и его можно не учитывать. Среда кислая, pH < 7, т. к. в избытке в растворе содержатся ионы H^+.

Молекулярное уравнение

$$Ga_2(SO_4)_3 + 2H_2O \leftrightarrow 2Ga(OH)SO_4 + H_2SO_4.$$

2. Сульфид калия образован слабой двухосновной кислотой H_2S и сильным основанием КОН. Гидролиз протекает по аниону:

$$\underline{S^{2-} + HOH} \leftrightarrow HS^- + \mathbf{OH^-} \qquad (6.6)$$

Гидролиз по II ступени можно не учитывать. Среда щелочная, pH > 7, так как в избытке в растворе содержатся ионы OH^-.

Молекулярное уравнение

$$K_2S + H_2O \leftrightarrow KHS + KOH.$$

Пример 6.6. Какие процессы будут протекать при смешении растворов $Ga_2(SO_4)_3$ и K_2S? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения взаимного гидролиза этих солей, если процесс протекает необратимо и до конца.

Решение. При смешении растворов этих солей ионы водорода H^+, образующиеся при гидролизе $Ga_2(SO_4)_3$ (см. уравнение (6.5)), вступят в реакцию с гидрооксид-ионами OH^-, образующимися при гидролизе K_2S (см. уравнение (6.6)). В результате образуется слабый электролит – вода H_2O, концентрации H^+ и OH^- уменьшатся, равновесия (6.5) и (6.6) сместятся в прямом направлении по принципу Ле Шателье. Взаимный гидролиз каждой соли будет протекать необратимо до конца. Запишем ионно-молекулярные уравнения гидролиза каждого иона отдельно, а затем суммируем их с учетом нейтрализации ионов H^+ и OH^-:

$$2 \quad Ga^{3+} + 3H_2O = Ga(OH)_3\downarrow + 3H^+$$

$$3 \quad \underline{S^{2-} + 2H_2O = H_2S\uparrow + 2OH^-}$$

$$2Ga^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O + 6H_2O = 2Ga(OH)_3 + 3H_2S + \underline{6H^+ + 6OH^-}$$

$$6H_2O$$

$$2Ga^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O = 2Ga(OH)_3 + 3H_2S$$

Молекулярное уравнение:

$$Ga_2(SO_4)_3 + 3K_2S + 6H_2O = 2Ga(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 3K_2SO_4.$$

Пример 6.7. Как повлияет на гидролиз сульфата галлия $Ga_2(SO_4)_3$ и сульфида калия K_2S добавление к раствору каждой из солей: а) азотной кислоты HNO_3; б) гидроксида калия КОН?

Решение. Азотная кислота является сильной кислотой и в растворе диссоциирует нацело: $HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$. Добавление ее приводит к увеличению в растворе ионов водорода H^+. По принципу Ле Шателье это вызывает смещение равновесия гидролиза $Ga_2(SO_4)_3$ (см. уравнение (6.5)) в обратном направлении, т.е. подавление гидролиза сульфата галлия.

Добавление HNO_3 к раствору K_2S приводит к смещению равновесия гидролиза этой соли (см. уравнение (6.6)) в прямом направлении, поскольку вводимые ионы H^+ связывают образующиеся в результате гидролиза ионы OH^- в воду и уменьшают их концентрацию. По принципу Ле Шателье равновесие (6.6) смещается в прямом на правлении. Гидролиз сульфида калия усиливается.

Гидроксид калия является сильным основанием и в растворе диссоциирует нацело: $KOH \leftrightarrow K^+ + OH^-$. Добавление его вызывает увеличение в растворе гидроксид-ионов OH^-. Это приводит к смещению равновесия гидролиза K_2S (см. уравнение (6.6)) в обратном направлении, т.е. к подавлению гидролиза сульфида калия.

Добавление КОН к раствору $Ga_2(SO_4)_3$ приводит к смещению равновесия гидролиза этой соли (см. уравнение (6.5)) в прямом направлении, поскольку вводимые ионы OH^- связывают образующиеся в результате гидролиза ионы H^+ в воду и уменьшают их концентрацию. Равновесие (6.5) смещается в прямом направлении. Гидролиз сульфата галлия усиливается.

Пример 6.8. Какая из солей при равных молярных концентрациях и одинаковой температуре в большей степени подвержена гидролизу: а) K_2S или $K_2C_2O_4$; б) VCl_2 или VCl_3? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза.

Решение. Чем слабее электролит, образующийся в результате гидролиза, тем сильнее протекает гидролиз.

а) K_2S и $K_2C_2O_4$ образованы сильным основанием КОН и слабыми кислотами: H_2S ($K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$) и $H_2C_2O_4$ ($K_1 = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$;

$K_2 = 5{,}1 \cdot 10^{-5}$). Более слабая кислота H_2S, так как ее константы диссоциации значительно меньше таковых для $H_2C_2O_4$. Гидролизу в большей степени подвержен K_2S

$$\underline{S^{2-} + HOH} \leftrightarrow HS^- + OH^-;\ K_2S + H_2O \leftrightarrow KHS + KOH;$$

б) VCl_2 и VCl_3 образованы сильной кислотой HCl и слабыми основаниями $V(OH)_2$ и $V(OH)_3$. Более слабое основание $V(OH)_3$, так как ион V^{3+} сильнее, чем V^{2+}, удерживает ионы OH^-. Гидролизу в большей степени подвержена соль VCl_3

$$\underline{V^{3+} + HOH} \leftrightarrow VOH^{2+} + H^+;\ VCl_3 + H_2O \leftrightarrow VOHCl_2 + HCl.$$

6.2. Контрольные задания

Задание 6.1. Имеется раствор вещества данной концентрации и плотности (табл. 6.1). Определите молярную концентрацию вещества (C), молярную концентрацию эквивалентов вещества ($C_{экв}$), массовую долю растворенного вещества (w, %) в растворе и титр раствора (T).

Задание 6.2. Напишите уравнение реакций (табл. 6.2):

а) в молекулярной и ионно-молекулярной формах;

б) в молекулярной форме.

Задание 6.3. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза каждой из двух указанных солей (табл. 6.3, задачи **161–170**). Какая в растворе каждой из этих солей среда и величина pH (pH > 7 или pH < 7)? Как повлияет на гидролиз добавление к растворам: а) хлороводородной кислоты HCl; б) гидроксида натрия NaOH?

Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза каждой из двух указанных солей (табл. 6.3, задачи **171–175**). Какая в растворе каждой из солей среда и величина pH (pH > 7 или pH < 7)? Почему при смешении растворов солей гидролиз каждой из них усилится? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения взаимного гидролиза этих солей, если процесс протекает необратимо и до конца.

Составьте соответствующие ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза (табл. 6.3, задачи **176–180**). Какая из двух указанных ниже солей при равных молярных концентрациях и одинаковой температуре в большей степени подвержена гидролизу? Почему?

Таблица 6.1

Данные к задачам 121–140

Номер задачи	Вещество	ρ, г/мл	Концентрация			
			$C_{экв}$, моль/л	w, %	C, моль/л	T, г/мл
121	$AlCl_3$	1,016				0,02016
122	$AgNO_3$	1,194	1,4			
123	$CaCl_2$	1,031		4		
124	$Cu(NO_3)_2$	1,036			0,22	
125	$Fe_2(SO_4)_3$	1,181				0,2362
126	$MnCl_2$	1,068		8		
127	$Zn(NO_3)_2$	1,067	0,9			
128	$NiSO_4$	1,21	2,8			
129	$ZnSO_4$	1,084	1,3			
130	H_2SO_4	1,038		6		
131	$(NH_4)_2SO_4$	1,069				0,12828
132	$Al_2(SO_4)_3$	1,105	1,3			
133	Na_2CO_3	1,05		5		
134	K_2SO_4	1,056				0,07392
135	H_3PO_4	1,150			3,0	
136	$Co(NO_3)_2$	1,015			0,11	
137	$Mg(NO_3)_2$	1,044		6		
138	Na_2SO_4	1,053				0,06318
139	$Ba(NO_3)_2$	1,015	0,5			
140	$FeCl_3$	1,0323		4		

Таблица 6.2

Данные к задачам 141–160

Номер задачи	Уравнения реакций	
	а	б
141	$KCN + H_2SO_4 \rightarrow$ $Al(OH)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow$	$Sb^{3+} + 3OH^- = Sb(OH)_3$ $Cr(OH)_2^+ + 2H^+ = Cr^{3+} + 2H_2O$
142	$Ba(OH)_2 + HCl \rightarrow$ $Zn(OH)_2 + KOH \rightarrow$	$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2$ $Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2$
143	$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow$ $Cr(OH)_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow$	$CN^- + H^+ = HCN$ $Ag^+ + I^- = AgI$
144	$LiOH + H_2SO_4 \rightarrow$ $Sn(OH)_2 + KOH \rightarrow$	$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3$ $Fe^{2+} + S^{2-} = FeS$
145	$Na_2SO_3 + HCl \rightarrow$ $Pb(OH)_2 + NaOH \rightarrow$	$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2$ $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$
146	$K_2CO_3 + HCl \rightarrow$ $Sb(OH)_3 + KOH \rightarrow$	$SiO_3^{2-} + 2H^+ = H_2SiO_3$ $Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$
147	$Sr(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ $Mn(OH)_4 + KOH \rightarrow$	$Ag^+ + Br^- = AgBr$ $Bi^{3+} + 3OH^- = Bi(OH)_3$
148	$Ba(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow$ $Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow$	$NiOH^+ + H^+ = Ni^{2+} + H_2O$ $3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} = Ca_3(PO_4)_2$
149	$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ $Be(OH)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$	$Mn^{2+} + S^{2-} = MnS$ $Co^{2+} + 2OH^- = Co(OH)_2$

Окончание табл. 6.2

Номер задачи	Уравнения реакций	
	а	б
150	$Cu(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow$ $Sn(OH)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$	$Cu^{2+} + CrO_4^{2-} = CuCrO_4$ $Ge(OH)_2 + 2H^+ = Ge^{2+} + 2H_2O$
151	$LiOH + HCl \rightarrow$ $Cr(OH)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow$	$Ag^+ + Cl^- = AgCl$ $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$
152	$KOH + H_2SO_4 \rightarrow$ $Pb(OH)_2 + NaOH \rightarrow$	$SO_3^{2-} + 2H^+ = SO_2 + H_2O$ $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$
153	$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ $Al(OH)_3 + KOH \rightarrow$	$SO_3^{2-} + 2H^+ = SO_2 + H_2O$ $Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$
154	$Cd(OH)_2 + HCl \rightarrow$ $Pb(OH)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$	$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$ $Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3$
155	$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ $Be(OH)_2 + KOH \rightarrow$	$Pb^{2+} + 2Br^- = PbBr_2$ $Be(OH)_2 + 2H^+ = Be^{2+} + 2H_2O$
156	$Fe(OH)_2 + HCl \rightarrow$ $Al(OH)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow$	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4$ $Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$
157	$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ $Cr(OH)_3 + KOH \rightarrow$	$2Ag^+ + SO_4^{2-} = Ag_2SO_4$ $Cr(OH)_3 + 3H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O$
158	$Pb(OH)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$ $KOH + H_2SO_4 \rightarrow$	$Co^{2+} + 2OH^- = Co(OH)_2$ $Ag^+ + Cl^- = AgCl$
159	$NH_4Cl + NaOH \rightarrow$ $Pb(OH)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$	$Cd^{2+} + S^{2-} = CdS$ $Pb(OH)_2 + 2H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$
160	$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ $Sb(OH)_3 + NaOH \rightarrow$	$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$ $Sn(OH)_2 + 2H^+ = Sn^{2+} + 2H_2O$

Таблица 6.3

Данные к задачам 161–180

Номер задачи	Соль	Номер задачи	Соль
161	Na_3PO_4; $BeCl_2$	**171**	K_2CO_3; $Al(NO_3)_3$
162	$Cu(NO_3)_2$; CH_3COOK	**172**	$CrCl_3$; Na_2S
163	K_2SO_3; NH_4Cl	**173**	$Fe_2(SO_4)_3$; Li_2S
164	$FeSO_4$; NaClO	**174**	K_2S; $Cr(NO_3)_3$
165	KCN; $CoBr_2$	**175**	$Al_2(SO_4)_3$; Cs_2CO_3
166	NH_4NO_3; K_2S	**176**	$FeCl_3$; $FeCl_2$
167	$NiCl_2$; KF	**177**	Na_2SO_3; Na_2S*
168	$Pb(NO_3)_2$; Na_2SO_3	**178**	KF; KCN*
169	$ZnSO_4$; K_2CO_3	**179**	$Be(NO_3)_2$; $Mg(NO_3)_2$
170	$Fe(NO_3)_3$; $NaNO_2$	**180**	K_2CO_3; K_2SO_4

* Константы диссоциации слабых кислот см. в табл. Б.3 прил. Б.

7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Перераспределение химических связей, происходящее в процессе превращения одних веществ в другие, сопровождается изменением электронного состояния частиц – атомов, молекул, ионов, участвующих в реакции.

Изменение электронного состояния может явиться результатом практически полной передачи электронов от одних реагирующих частиц другим, тогда образуются или исчезают ионы:

$$2Na^0 + Cl_2^0 = 2Na^+ + 2Cl^-.$$

Передача электрона может быть и неполной – меняется лишь полярность связей. Например, в реакции

$$CH_4(г) + 2Cl_2(г) = C(т) + 4HCl(г)$$

вместо малополярных связей C–H появляются сильнополярные связи H–Cl.

Реакции, сопровождающиеся переносом электронов от одной частицы к другой, называются ***окислительно-восстановительными*** (**ОВР**). В процессе передачи электронов в ОВР участвуют два партнера: два вещества или две частицы, или два атома внутри одной частицы – ***окислитель*** и ***восстановитель***.

Вещество (частица, атом, элемент), отдающее электроны, называется *восстановителем;* вещество, принимающее электроны, называется *окислителем.* Окислителями могут быть любые вещества, содержащие элементы, способные понизить степень окисления, присоединив один или несколько электронов. Восстановителями могут являться любые вещества, содержащие элементы, способные повысить степень окисления, отдав один или несколько электронов.

Степень окисления есть положительное или отрицательное число, которое по определенным правилам может быть приписано любому элементу в любом соединении и формально представляет собой гипотетический заряд на атоме этого элемента при допущении, что все гетероатомные химические связи чисто ионные.

Степень окисления (с. о.) определяется по следующим правилам.

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю (Zn, Ca, H_2, Br_2, S, O_2).

2. Степень окисления элемента, находящегося в состоянии одноатомного иона, равна заряду этого иона (Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, S^{2-})

3. В ковалентном соединении электронные пары связи полностью относят к более электроотрицательному элементу и степенью окисления считают образующиеся при этом заряды.

4. Алгебраическая сумма степеней окисления всех элементов нейтральной молекулы равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

5. В качестве примера рассчитаем с. о. марганца в соединении K_2MnO_4 и хрома в анионе $Cr_2O_7^{2-}$:

$$K_2^{+1}Mn^xO_4^{-2};\ 2(+1) + x + 4(-2) = 0;\ x = +6;$$

$$(Cr_2^xO_7^{-2})^{2-};\ 2x + 7(-2) = -2;\ x = +6.$$

При этом нужно помнить:

1. *Фтор,* как самый электроотрицательный элемент, всегда имеет с. о. –1.

2. *Кислород* имеет с. о. –2, за исключением:

а) фторидов (OF_2), в которых его с. о. положительна и равна +2;

б) пероксида водорода и его производных (H_2O_2, Na_2O_2), в которых с. о. кислорода равна –1.

3. *Водород* в соединениях с неметаллами имеет с. о. +1, а в соединениях с активными металлами –1.

4. *Щелочные металлы* во всех соединениях имеют с. о. +1, *щелочноземельные металлы* +2.

5. *Положительная степень окисления элемента* не может превышать числа валентных электронов.

6. *Отрицательная степень окисления* нехарактерна для *s*- и *d*-элементов, а для *p*-элементов она, как правило, равна $n - 2$, где n – число валентных электронов.

7. В формулах *бинарных соединений элемент,* стоящий на втором месте, имеет отрицательную степень окисления.

8. *Знак* степени окисления записывается перед цифрой над символом химического элемента (например, $Na^+_2S^{+6}O^{-2}_4$).

В окислительно-восстановительной реакции *восстановитель* окисляется, а *окислитель* восстанавливается.

Различают следующие случаи ОВР:

Межмолекулярное окисление–восстановление, когда окислитель и восстановитель участвуют в реакции как разные вещества (или входят в состав разных частиц):

$$2K^{+}I^{-} + Cl^{0}_{2} = K^{+}Cl^{-} + I^{0}_{2}.$$

Внутримолекулярное окисление–восстановление, когда окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества одной молекулы:

$$2N^{+4}O^{-2}_{2} = 2N^{+2}O^{-2} + O^{0}_{2}.$$

Самоокисление–самовосстановление, когда окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, находящийся в промежуточной степени окисления:

$$Cl^{0}_{2} + H^{+}_{2}O^{-2} = H^{+}Cl^{-} + H^{+}Cl^{+}O^{-2}.$$

Реакции такого типа чаще называют реакциями *диспропорционирования.*

Подбор коэффициентов в ОВР основан на следующем положении: суммарное число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно суммарному числу электронов, принимаемых окислителем. Это положение сокращенно называют *электронным балансом.*

7.1. Примеры решения задач

Пример 7.1. Исходя из степени окисления азота в соединениях NH_3, KNO_2, KNO_3, определите, какое из них может быть только восстановителем, только окислителем, и какое из них может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства?

Решение. Возможные степени окисления азота: –3, –2, –1, 0, +1, +2, +3, +4, +5. В указанных соединениях с. о. азота равны: –3, $N^{-3}H^{+}_{3}$ (низшая), +3, $K^{+}N^{+3}O^{-2}_{2}$ (промежуточная), +5, $K^{+}N^{+5}O^{-2}_{3}$ (высшая). Следовательно, NH_3 – только восстановитель, KNO_2 – и окислитель и восстановитель, KNO_3 – только окислитель.

Пример 7.2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами:

а) HBr и H_2S;

б) MnO_2 и HCl;

в) MnO_2 и $NaBiO_3$?

Решение. а) степень окисления в H^+Br^- у брома –1 (низшая); в $H^+_2S^{-2}$ с. о.(S) = –2 (низшая). Так как бром и сера находятся в низшей степени окисления, то они могут проявлять только восстановительные свойства и реакция между ними невозможна;

б) в $Mn^{+4}O^{-2}_2$ с. о. (Mn) = +4 (промежуточная); в H^+Cl^- с. о.(Cl) = –1 (низшая). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем MnO_2 является окислителем;

в) $Mn^{+4}O^{-2}_2$ с. о.(Mn) = +4 (промежуточная); в $Na^+Bi^{+5}O^{-2}_3$ с. о. (Bi) = +5 (высшая). Данные вещества могут взаимодействовать, MnO_2 в этом случае будет восстановителем.

Пример 7.3. ОВР протекают по схемам:

1) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;

2) $K_2MnO_4 + H_2O = KMnO_4 + MnO_2 + KOH$.

Для каждой реакции укажите:

а) окислитель и восстановитель;

б) какое вещество окисляется, какое вещество восстанавливается.

Составьте электронные уравнения и на их основании расставьте коэффициенты в уравнениях реакций.

Решение. В схеме реакции расставим на элементах изменяющиеся степени окисления:

$$Fe^{+2}SO_4 + K_2Cr^{+6}_2O_7 + H_2SO_4 =$$
$$= Fe^{+3}_2(SO_4)_3 + Cr^{+3}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Определим характер процессов:

$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ – увеличение степени окисления; процесс окисления;

$Cr^{+6} \rightarrow Cr^{+3}$ – уменьшение степени окисления; процесс восстановления.

Fe^{+2} ($FeSO_4$) – восстановитель, Cr^{+6} ($K_2Cr_2O_7$) – окислитель.

В данной реакции окислитель и восстановитель различные вещества. Такие реакции называются межмолекулярными. Составляем электронные уравнения:

$2Fe^{+2} - 2\,\bar{e} = 2Fe^{+3}$ – процесс окисления;

$2Cr^{+6} + 6\,\bar{e} = 2Cr^{+3}$ – процесс восстановления.

Коэффициенты удваиваем, так как в каждом моль $K_2Cr_2O_7$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ содержатся по два моль Cr^{+6}, Cr^{+3}, Fe^{+3} соответственно.

Поскольку число электронов, отдаваемых восстановителем, должно равняться числу электронов, принимаемых окислителем, умножим электронные уравнения на соответствующие коэффициенты:

$2Fe^{+2} - 2\,\bar{e} = 2Fe^{+3}$ 6 | 3

$2Cr^{+6} + 6\,\bar{e} = 2Cr^{+3}$ 2 | 1

Подставляем эти коэффициенты в схему реакции

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Находим подбором и расставляем остальные коэффициенты

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 =$$

$$=3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Окончательная проверка правильности написания уравнения проводится по балансу атомов кислорода:

$$6 \cdot 4 + 7 + 7 \cdot 4 = 3 \cdot 3 \cdot 4 + 3 \cdot 4 + 4 + 7;$$

$$59 = 59.$$

В результате аналогичных действий получим:

$$K_2Mn^{+6}O_4 + H_2O = KMn^{+7}O_4 + Mn^{+4}O_2 + KOH;$$

$Mn^{+6} - 1\,\bar{e} = Mn^{+7}$ – процесс окисления;

$Mn^{+6} + 2\,\bar{e} = Mn^{+4}$ – процесс восстановления.

Здесь и окислителем, и восстановителем является атом одного и того же элемента в промежуточной степени окисления, содержащийся в одной и той же молекуле (Mn^{+6} в K_2MnO_4). ОВР такого типа называются реакциями диспропорционирования.

$Mn^{+6} - 1\,\bar{e} = Mn^{+7}$ 2

$Mn^{+6} + 2\,\bar{e} = Mn^{+4}$ 1

Расставляем коэффициенты в реакции:

$$3K_2Mn^{+6}O_4 + 2H_2O = 2KMn^{+7}O_4 + Mn^{+4}O_2 + 4KOH.$$

7.2. Контрольные задания

Задание 7.1. Окислительно-восстановительные реакции протекают по приведенным схемам. Для каждой реакции укажите: а) окислитель и восстановитель; б) какое вещество окисляется, какое вещество восстанавливается. Составьте электронные уравнения и на основании их расставьте коэффициенты в уравнениях реакций (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Данные к задачам 181–200

Номер задачи	Схемы реакций
181	$Ge + HNO_3 = H_2GeO_3 + NO_2 + H_2O$
	$H_2S + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + HCl$
182	$MgH_2 + H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$
	$Si + HNO_3 + HF = H_2SiF_6 + NO + H_2O$
183	$Ge + KOH + O_2 = K_2GeO_3 + H_2O$
	$HCl + CrO_3 = Cl_2 + CrCl_3 + H_2O$
184	$Mn(NO_3)_2 + PbO_2 + HNO_3 = HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$
	$P + KClO_3 = P_2O_5 + KCl$
185	$Cr_2O_3 + KNO_3 + KOH = K_2CrO_4 + KNO_2 + H_2O$
	$HNO_3 + H_2S = H_2SO_4 + NO + H_2O$
186	$Si + O_2 + NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$
	$HNO_3 + Bi = NO + Bi(NO_3)_3 + H_2O$
187	$K_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 = S + MnSO_4 + H_2O + K_2SO_4$
	$Cu_2O + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
188	$PH_3 + O_2 = H_3P0_4$
	$Cu + H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2 + H_2O$
189	$Na_2MnO_4 + H_2SO_4 = NaMnO_4 + MnO_2 + H_2O + Na_2SO_4$
	$HNO_3 + Al = A1(NO_3)_3 + NH_4NO_3 + H_2O$
190	$KBr + KBrO_3 + H_2SO_4 = Br_2 + K_2SO_4 + H_2O$
	$SO_2 + HNO_3 + H_2O = NO + H_2SO_4$
191	$Mn(OH)_2 + Cl_2 + KOH = MnO_2 + KCl + H_2O$
	$PbS + HNO_3 = S + Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$
192	$NaNO_2 + Cl_2 + NaOH = NaNO_3 + NaCl + H_2O$
	$HNO_3 + Zn = N_2 + Zn(NO_3)_2 + H_2O$
193	$CaH_2 + HCl = CaCl_2 + H_2$
	$Cu + HNO_3 = NO + Cu(NO_3)_2 + H_2O$
194	$Au + HNO_3 + HCl = H[AuCl_4] + NO + H_2O$
	$CO + MnO_2 = MnCO_3$
195	$P + HNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + NO$
	$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$
196	$K_2Cr_2O_7 + KBr + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + K_2SO_4 + H_2O$
	$Fe(OH)_2 + NaBrO + H_2O = Fe(OH)_3 + NaBr$
197	$MnCl_2 + Cl_2 + KOH = MnO_2 + KCl + H_2O$
	$HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$
198	$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + CO_2 + HCl$
	$P + HIO_3 + H_2O = H_3PO_4 + HI$
199	$NaCrO_2 + PbO_2 + NaOH = Na_2CrO_4 + Na_2PbO_2 + H_2O$
	$H_2O + F_2 = HF + O_2$
200	$Al + NaOH + H_2O = Na[Al(OH)_4] + H_2$
	$H_2SO_{4\,(конц)} + Mg = MgSO_4 + H_2S + H_2O$

8. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

При погружении металла в воду или раствор его соли атомы металла, находящиеся на поверхности, превращаются в ионы и, гидратируясь, переходят в раствор. При этом электроны, остающиеся на металле в избытке, заряжают его поверхностный слой отрицательно. В то же время гидратированные ионы металла, находящиеся в растворе, отбирая у металлической пластинки электроны, образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на пластинке положительного заряда. Таким образом, между металлическим электродом и раствором устанавливается равновесие

$$M \leftrightarrow M^{n+} + n\,\bar{e}.$$

В зависимости от того, какой из двух рассматриваемых процессов преобладает в приведенном равновесии, находится знак и величина заряда поверхности металла.

Электрическое поле, возникающее вокруг электрода, вызывает неравномерное распределение ионов в растворе вблизи электрода. Если металлическая пластинка заряжена отрицательно, то к ней притягиваются катионы из раствора и раствор вблизи поверхности заряжается положительно. Если поверхность металла заряжена положительно, наблюдается обратная картина.

Таким образом, на границе металл–раствор образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала. *Разность потенциалов, которая возникает на границе металл–раствор,* называется **электродным потенциалом.** Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно. Поэтому электродные потенциалы определяют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят за ноль.

Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом называется **стандартным электродным потенциалом металла.** Обозначается φ^0, измеряется в вольтах (В). Значения некоторых стандартных электродных потенциалов приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Стандартные электродные потенциалы (φ°) при 25 °С и электродные реакции для некоторых металлов

Электрод	Электродная реакция	φ^0, В	Электрод	Электродная реакция	φ^0, В
Li^+/Li	$Li^+ + \bar{e} = Li$	–3,045	Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	–0,403
Rb^+/Rb	$Rb^+ + \bar{e} = Rb$	–2,925	Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	–0,277
K^+/K	$K^+ + \bar{e} = K$	–2,924	Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	–0,250
Cs^+/Cs	$Cs^+ + \bar{e} = Cs$	–2,923	Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	–0,136
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	–2,906	Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	–0,126
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	–2,866	Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe$	–0,036
Na^+/Na	$Na^+ + \bar{e} = Na$	–2,714	$\mathbf{2H^+/H_2}$	$\mathbf{2H^+ + 2\bar{e} = H_2}$	**0,000**
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	–2,363	Bi^{3+}/Bi	$Bi^{3+} + 3\bar{e} = Bi$	+0,215
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	–1,662	Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,337
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	–1,628	Ag^+/Ag	$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	+0,799
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	–1,180	Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	+0,854
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	–0,763	Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt$	+1,190
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	–0,744	Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,498
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	–0,440	Au^+/Au	$Au^+ + \bar{e} = Au$	+1,691

Расположенные в порядке увеличения стандартного электродного потенциала металлы образуют ***ряд напряжений металлов.*** Положение металла в ряду напряжений определяет относительную окислительно-восстановительную способность металла и его ионов. Чем меньшее значение имеет стандартный электродный потенциал металла, тем более сильным восстановителем он является. Чем больше потенциал металлического электрода, тем более высокой окислительной способностью обладают его ионы. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей только те металлы, которые имеют большее значение электродного потенциала – более активный металл замещает менее активный.

Последовательность металлов в ряду напряжений сохраняется только для стандартной температуры (25 °С) и концентрации ионов металла в растворе 1 моль/л. При других концентрациях электролита электродный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg C,$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал, В;

n – число электронов, участвующих в электродной реакции;

C – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Если два электрода, погруженные в растворы электролитов, соединить металлическим проводником, образуется гальванический элемент. ***Гальваническими элементами*** называют *устройства, в которых химическая энергия окислительно-восстановительных процессов преобразуется в электрическую энергию.*

Так, реакция

$$CuSO_4 + Zn = Cu + ZnSO_4$$

в электрохимическом варианте является основой гальванического элемента Даниэля–Якоби, схема которого

$$(-)Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu(+)$$

отражает систему обозначений для гальванических элементов. Слева записывается ***анод*** $Zn|Zn^{2+}$ – электрод, имеющий меньшее значение электродного потенциала, отрицательный полюс (–), на нем протекает процесс окисления – анодная реакция:

$$Zn - 2\,\bar{e} = Zn^{2+}.$$

Справа – ***катод*** $Cu^{2+}|Cu$ – электрод, имеющий большее значение электродного потенциала, положительный полюс (+), на нем протекает процесс восстановления – катодная реакция:

$$Cu^{2+} + 2\,\bar{e} = Cu.$$

Одна вертикальная черта изображает фазовый раздел между металлом и раствором электролита. Двойная вертикальная линия отделяет анодное пространство от катодного.

Суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется ***токообразующей***. В случае элемента Даниэля – Якоби токообразующая реакция имеет вид

$$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}.$$

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется ***электродвижущей силой*** (ЭДС). Обозначается E, измеряется в вольтах. ЭДС элемента равна разности потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_к - \varphi_а.$$

Стандартная ЭДС равна разности стандартных электродных потенциалов катода и анода:

$$E^0 = \varphi^0_к - \varphi^0_а.$$

Так, для элемента Даниэля–Якоби стандартная ЭДС равна:

$$E^0 = \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} =$$

$$= +0{,}337 - (-0{,}763) = +1{,}100 \text{ В}.$$

Окислительно-восстановительная реакция, характеризующая работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС имеет положительное значение. В этом случае $\Delta_r G^0 < 0$, так как энергия Гиббса химической реакции и ЭДС связаны соотношением

$$\Delta_r G^0 = - nE^0F,$$

где n – число электронов, участвующих в электродной реакции;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

E^0 – стандартная ЭДС, В.

Гальванический элемент, состоящий из двух электродов одного и того же металла, погруженных в растворы его соли разной концентрации, представляет собой *концентрационный элемент.* В этом случае электрод, погруженный в раствор электролита с меньшей концентрацией ионов металла, будет анодом. В качестве катода будет выступать электрод, опущенный в электролит с большей концентрацией ионов металла.

8.1. Примеры решения задач

Пример 8.1. Определите ЭДС концентрационного медного элемента с концентрациями ионов меди, равными 10^{-1} моль/л у одного электрода и 10^{-3} моль/л у другого при 298 К.

Решение. Схема такого гальванического элемента

$$(-)Cu|Cu^{2+}||Cu^{2+}|Cu(+).$$

По уравнению Нернста рассчитываем потенциалы двух медных электродов.

Для первого электрода:

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-1} =$$

$$= 0{,}337 + 0{,}0295 \cdot (-1) = 0{,}3075 \text{ В}.$$

Для второго электрода:

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-3} =$$

$$= 0{,}337 + 0{,}0295 \cdot (-3) = 0{,}2485 \text{ В}.$$

Первый электрод с большим значением потенциала в данном элементе является катодом, второй – анодом. ЭДС рассчитываем по формуле

$$E = \varphi_к - \varphi_а = 0{,}3075 - 0{,}2485 = 0{,}059 \text{ В}.$$

Пример 8.2. Рассчитайте ЭДС элемента $Cd|Cd^{2+}||Cu^{2+}|Cu$ при концентрации ионов Cu^{2+} и Cd^{2+}, равных соответственно 0,1 и 0,01 моль/л.

Решение. Используя уравнения Нернста и данные табл. 8.1, рассчитываем электродные потенциалы кадмия и меди:

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-1} =$$

$$= 0{,}337 + 0{,}0295 \cdot (-1) = 0{,}3075 \text{ В};$$

$$\varphi_{Cd^{2+}/Cd} = \varphi^0_{Cd^{2+}/Cd} + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-2} =$$

$$= -0{,}403 + 0{,}0295 \cdot (-2) = -0{,}462 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{Cd^{2+}/Cd} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}$, то токообразующей в этом гальваническом элементе является реакция

$$Cd^0 + Cu^{2+} = Cd^{2+} + Cu^0.$$

Рассчитываем ЭДС элемента

$$E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Cd^{2+}/Cd} =$$

$$= 0{,}3075 - (-0{,}462) = 0{,}77 \text{ В}.$$

Пример 8.3. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов и $\Delta_r G^0$, укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить реакцию $Pb^{2+} + Ti = Pb + Ti^{2+}$. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения электродных реакций.

Решение. В соответствии с уравнением реакции схему гальванического элемента можно представить следующим образом:

$$(-)Ti^0|Ti^{2+}||Pb^{2+}|Pb^0(+).$$

Уравнения электродных реакций имеют вид:

– на аноде (–): $Ti^0 - 2\,\bar{e} \rightarrow Ti^{2+}$;

– на катоде (+): $Pb^{2+} + 2\,\bar{e} \rightarrow Pb^0$.

Рассчитываем стандартное значение ЭДС:

$$E^0 = \varphi^0_к - \varphi^0_а = \varphi^0_{Pb^{2+}/Pb} - \varphi^0_{Ti^{2+}/Ti} =$$

$$= -0{,}126 - (-1{,}628) = 1{,}502 \text{ В}.$$

Энергию Гиббса вычислим по уравнению

$$\Delta_r G^0 = -nE^0F = -2 \cdot 1{,}502 \cdot 96500 = -289{,}9 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta_r G^0 < 0$, токообразующая реакция возможна.

Пример 8.4. Как изменится масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) $CuSO_4$; б) $MgSO_4$; в) $Pb(NO_3)_2$? Почему? Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

Решение. В соответствии с положением ряду напряжений (см. табл. 8.1) ионы меди и свинца по отношению к цинку будут проявлять окислительную активность. При контакте с растворами $CuSO_4$ и $Pb(NO_3)_2$ будут протекать реакции растворения цинка и осаждения соответствующего металла:

а) $CuSO_4 + Zn = Cu + ZnSO_4$, $\quad Cu^{2+} + Zn^0 = Cu^0 + Zn^{2+}$;

б) $Pb(NO_3)_2 + Zn = Pb + Zn(NO_3)_2$, $\quad Pb^{2+} + Zn^0 = Pb^0 + Zn^{2+}$.

Один моль эквивалентов цинка (32,69 г/моль) будет замещаться на 1 моль эквивалентов меди (31,77 г/моль) или свинца (103,6 г/моль). Учитывая молярные массы эквивалентов этих элементов, в растворе $CuSO_4$ масса цинковой пластины будет незначительно уменьшаться, а в растворе $Pb(NO_3)_2$ – заметно увеличиваться.

Стандартный потенциал магния имеет меньшее значение, чем потенциал цинка (табл. 8.1). Это означает, что ионы магния не могут окислять цинковую пластинку. Поведение цинка в этом растворе аналогично окислению цинковой пластинки в воде: $Zn^0 - 2\,\bar{e} = Zn^{2+}$. Протекание такого процесса приведет к малозаметному снижению массы цинковой пластинки.

8.2. Контрольные задания

Задание 8.1. Даны два электрода (табл. 8.2):

1. Запишите уравнение Нернста для расчета электродного потенциала и вычислите его значение для каждого электрода в растворе при заданных условиях и $T = 298$ К.

2. Запишите электрохимическую систему (гальванический элемент), уравнения электродных реакций (на катоде и аноде), суммарной (токообразующей) реакции, определяющих работу этого элемента.

3. Рассчитайте равновесное напряжение (ЭДС) составленного гальванического элемента, изменение свободной энергии Гиббса $\Delta_r G^0$.

Таблица 8.2

Данные к задачам 201–220

Номер задачи	Электрод I		Электрод II	
	схема электрода	$C_{M^{n+}}$, моль/л	схема электрода	$C_{M^{n+}}$, моль/л
201	Zn/Zn^{2+}	0,01	Ag/Ag^{+}	0,02
202	Mg/Mg^{2+}	0,1	Ag/Ag^{+}	0,01
203	Zn/Zn^{2+}	0,05	Cd/Cd^{2+}	0,02
204	Cu/Cu^{2+}	0,002	Cu/Cu^{2+}	0,2
205	Cd/Cd^{2+}	0,001	Co/Co^{2+}	0,01
206	Ag/Ag^{+}	0,001	Ag/Ag^{+}	1,0
207	Zn/Zn^{2+}	0,01	Ni/Ni^{2+}	0,01
208	Fe/Fe^{2+}	0,1	Cu/Cu^{2+}	0,01
209	Mn/Mn^{2+}	0,02	Ag/Ag^{+}	0,01
210	Fe/Fe^{2+}	0,1	Cr/Cr^{3+}	0,1
211	Pb/Pb^{2+}	0,05	Ag/Ag^{+}	0,1
212	$H_2/2H^{+}$	0,1	Au/Au^{3+}	1,0
213	$H_2/2H^{+}$	1,0	Cd/Cd^{2+}	0,1
214	$H_2/2H^{+}$	0,01	Zn/Zn^{2+}	0,01
215	Fe/Fe^{2+}	0,02	Ag/Ag^{+}	0,2
216	Mg/Mg^{2+}	2,0	Mg/Mg^{2+}	0,01
217	Cu/Cu^{2+}	0,2	Au/Au^{3+}	1,0
218	$H_2/2H^{+}$	0,02	Ag/Ag^{+}	0,01
219	$H_2/2H^{+}$	1,0	Ni/Ni^{2+}	0,1
220	Al/Al^{3+}	0,01	Cr/Cr^{3+}	0,5

9. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Коррозия *– это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.* По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химической коррозией называется *окисление металла, не сопровождающееся возникновением в системе электрического тока.* Такой механизм наблюдается при взаимодействии металлов с агрессивными газами при высокой температуре (газовая коррозия) и с органическими жидкими неэлектролитами (коррозия в неэлектролитах).

Электрохимической коррозией называется *разрушение металла в среде электролита, сопровождающееся возникновением внутри системы электрического тока.* Электрохимическая коррозия протекает по механизму действия гальванического элемента. На поверхности металла одновременно протекают два процесса:

– *анодный* – окисление металла:

$$M - n\,\bar{e} \rightarrow M^{n+};$$

– *катодный* – восстановление окислителя (Ox):

$$Ox + n\,\bar{e} \rightarrow Red.$$

Наиболее распространенными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы O_2 воздуха и ионы водорода H^+ электролита, восстановление которых на катоде протекают по уравнениям:

$O_2 + 2H_2O + 4\,\bar{e} \rightarrow 4OH^-$ – в нейтральной или щелочной средах;

$2H^+ + 2\,\bar{e} \rightarrow H_2$ – в кислой среде.

Например, при контакте железа с медью в растворе электролита – соляной кислоты – *на аноде* идет процесс окисления железа:

$$Fe - 2\,\bar{e} = Fe^{2+},$$

а *на катоде* – процесс восстановления ионов водорода:

$$2H^+ + 2\,\bar{e} = H_2.$$

В результате железо разрушается, а на меди выделяется водород.

Схема образующегося при этом гальванического элемента имеет вид:

$$(-)\ Fe\,|\,Fe^{2+}\,|\,HCl\,|\,H_2\,|\,Cu\ (+).$$

При контакте железа с медью во влажном воздухе ($O_2 + H_2O$) процесс коррозии выражается уравнениями:

– на аноде: $Fe - 2\,\bar{e} = Fe^{2+}$;

– на катоде: $O_2 + 2H_2O + 4\,\bar{e} = 4OH^-$.

Схема образующегося гальванического элемента:

$$(-)\ Fe\,|\,Fe^{2+}\,|\,O_2, H_2O\,|\,OH^-\,|\,Cu\ (+).$$

Возникающие в результате коррозии ионы Fe^{2+} соединяются с гидроксильными группами, выделяющимися на катоде:

$$Fe^2 + 2OH^- = Fe(OH)_2.$$

Далее $Fe(OH)_2$ окисляется в $Fe(OH)_3$:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3,$$

который частично теряет воду и превращается в ржавчину FeOOH.

Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются ***деполяризаторами***. Коррозия с участием ионов H^+ называется коррозией с водородной деполяризацией, а с участием молекул O_2 – коррозией с кислородной деполяризацией. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – деполяризатором является кислород.

Одним из методов защиты металлов от коррозии является использование металлических покрытий. Различают катодные и анодные покрытия. *Покрытие защищаемого металла менее активным металлом* называется ***катодным***. Катодными, например, являются покрытия на стали из меди, никеля, серебра. При повреждении таких покрытий защищаемый металл становится анодом и окисляется. *Покрытие защищаемого металла более активным металлом* называется ***анодным.*** Анодными, например, являются покрытия на стали из алюминия, цинка, хрома. В этом случае защищаемый металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует, а окисляться будет металл покрытия.

Эффективным методом защиты от коррозии является протекторная защита. В этом методе к защищаемому металлу присоединяется лист, изготовленный из более активного металла. В результате защищаемое изделие становится катодом, а корродирует металл-протектор (анод).

9.1. Примеры решения задач

Пример 9.1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием, во влажном воздухе и в кислом растворе (HC1)? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы образующихся при этом гальванических элементов. Определите состав продуктов коррозии.

Решение. Согласно данным табл. 8.1, цинк имеет меньшее значение потенциала ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763$ В), чем кадмий ($\varphi_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403$ В), поэтому он является анодом, а кадмий – катодом. Следовательно, цинк растворяется, а на поверхности кадмия идет восстановление деполяризатора: в кислом растворе – с водородной деполяризацией, во влажном воздухе – с кислородной деполяризацией.

Анодный процесс:

$$Zn^0 - 2\,\bar{e} = Zn^{2+}.$$

Катодный процесс: $2H^+ + 2\,\bar{e} = H_2$ (в кислой среде);

$$O_2 + 2H_2O + 4\,\bar{e} = 4OH^-$$ (во влажном воздухе).

Схема образующегося гальванического элемента во влажном воздухе:

$$(-)Zn\,|\,Zn^{2+}|\,O_2,H_2O\,|OH^-\,|\,Cd(+).$$

Схема образующегося гальванического элемента в кислом растворе:

$$(-)Zn\,|\,Zn^{2+}|HC1|H_2\,|\,Cd(+).$$

Во влажном воздухе ионы Zn^{2+} с гидроксильными группами, выделяющимися на катоде, образуют малорастворимый гидроксид цинка $Zn(OH)_2$, который и является продуктом коррозии.

В кислой среде на поверхности кадмия выделяется газообразный водород. В раствор переходят ионы Zn^{2+}.

Пример 9.2. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадает в кислую среду (HC1)? Приведите уравнения анодного и катодного процессов, схему образующегося гальванического элемента. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. По положению в ряду напряжений металлов (см. табл. 8.1) видно, что хром более активный металл ($\varphi^0_{Cr^{3+}/Cr} = -0{,}744$ В), чем медь ($\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}337$ В). В образованной гальванической паре Cr – анод, он

окисляется, а Cu – катод, на ее поверхности выделяется (восстанавливается) водород из HCl.

Анодный процесс: $Cr^0 - 3\,\bar{e} = Cr^{3+}$.

Катодный процесс: $2H^+ + 2\,\bar{e} \rightarrow H_2$ (в кислой среде).

Схема гальванического элемента: $(-)Cr\,|\,Cr^{3+}\,|\,HCl\,|\,H_2\,|\,Cu(+)$.

Появляющиеся ионы Cr^{3+} образуют с хлорид-анионами (Cl^- из HCl) растворимое соединение – $CrCl_3$, на поверхности меди выделяется H_2.

9.2. Контрольные задания

Задание 9.1. Какие коррозионные процессы могут протекать при контакте двух металлов (табл. 9.1)? Составьте уравнения анодного и катодного процессов и результирующее (суммарное) уравнение процесса коррозии в заданных условиях. Если коррозия невозможна, то объясните, почему?

Таблица 9.1

Задание к задачам 221–232

Номер задачи	Металлы	Среда
221	Cu, Fe	а) раствор HCl; б) влажный воздух
222	Zn, Fe	а) речная вода; б) раствор HCl
223	Cu, Ag	а) аэрируемый раствор H_2SO_4; б) закрытый сосуд с раствором HCl
224	Ni, Fe	а) влажный воздух; б) раствор H_2SO_4
225	Cr, Ni	а) морская вода; б) раствор H_2SO_4
226	Cu, Zn	а) влажный грунт; б) раствор HCl
227	Cu, Sn	а) раствор H_2SO_4; б) влажный воздух
228	Sn, Fe	а) раствор H_2SO_4; б) морская вода
229	Al, Cu	а) раствор H_2SO_4; б) раствор NaOH
230	Sn, Ag	а) раствор HCl; б) влажный воздух
231	Cu, Ni	а) раствор HCl; б) вода при отсутствии в ней растворенного кислорода
232	Cu, Au	а) раствор H_2SO_4 в контакте с воздухом; б) раствор H_2SO_4 при отсутствии в окружающей среде кислорода

Задание 9.2. Решите задачу из табл. 9.2 в соответствии с выбранным вариантом.

Таблица 9.2

Задание к задачам 233-240

Номер задачи	Условие задачи
233	Возможна ли электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией для алюминия, контактирующего со свинцом в нейтральном водном растворе, содержащем растворенный кислород? Если да, то напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. Составьте схему образующегося гальванического элемента
234	Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы образующихся гальванических элементов
235	Изделие из алюминия склепано медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии с водородной деполяризацией, если эти металлы попадут в кислую среду (HCl)? Составьте уравнения происходящих при этом процессов, приведите схему образующегося гальванического элемента. Определите продукты коррозии
236	Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – свинец. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?
237	К какому типу покрытий относятся олово на меди и на железе? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии указанных пар в нейтральной среде? Напишите уравнения катодных и анодных реакций
238	Медное изделие покрыли серебром. К какому типу относится такое покрытие – к анодному или катодному? Составьте уравнения электродных процессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Приведите схемы образующихся при этом гальванических элементов
239	Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия при атмосферной коррозии? Какое это покрытие катодное или анодное? Составьте схему процессов, происходящих на электродах образующегося гальванического элемента с кислородной деполяризацией
240	Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого серебром, во влажном воздухе и в кислой среде. Определите тип покрытия – анодное или катодное? Какие продукты образуются в результате коррозии?

10. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз *– совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.*

Сущность электролиза заключается в том, что при пропускании тока через раствор или расплав электролита положительно заряженные ионы перемещаются к катоду (отрицательному электроду), а отрицательно заряженные – к аноду (положительному электроду). Достигнув электродов, ионы разряжаются: у анода восстановитель отдает электроны (в сеть) и окисляется; у катода окислитель присоединяет электроны (из сети) и восстанавливается.

Например, при прохождении электрического тока через расплав $MgCl_2$ катионы магния под действием электрического поля движутся к катоду и восстанавливаются на нем до металла:

$$Mg^{2+} + 2\,\bar{e} = Mg.$$

Анионы хлора перемещаются к аноду и окисляются на нем с образованием молекул газообразного хлора:

$$2Cl^- - 2\,\bar{e} = Cl_2.$$

Суммарный процесс, протекающий при электролизе, выражается уравнением окислительно-восстановительной реакции:

$$Mg^{2+} + 2Cl^- = Mg + Cl_2.$$

При электролизе водных растворов, кроме ионов электролита в окислительно-восстановительном процессе принимают участие молекулы воды.

На катоде молекулы воды могут восстанавливаться:

$$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^- \ (\varphi = -0{,}41\ В),$$

а на аноде – окисляться

$$2H_2O - 4\bar{e} = 4H^+ + O_2 \ (\varphi = +1{,}23\ В).$$

Характер *катодного процесса* при электролизе водных растворов определяется положением металла в ряду напряжений (табл. 8.1). На катоде в первую очередь восстанавливаются катионы, имеющие наибольшее значение электродного потенциала. Если катионом электролита является металл, электродный потенциал которого значительно более отрицательный, чем –

0,41 В, то на катоде металл восстанавливаться не будет, а произойдет восстановление молекул воды. Эти металлы расположены в ряду напряжений от Li по Al включительно. Если катионом электролита является металл, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем –0,41 В, то из нейтрального раствора такого электролита на катоде будет восстанавливаться металл. Такие металлы находятся в ряду напряжений вблизи водорода (примерно от олова и после него). В случае ионов металлов, имеющих значения потенциала близкие к –0,41 В (Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), в зависимости от концентрации электролита и условий электролиза, возможно как восстановление металла, так и выделение водорода, а нередко и их совместный разряд.

На аноде в первую очередь осуществляется окисление наиболее сильных восстановителей – ионов, имеющих меньшее значение электродного потенциала.

Различают электролиз с инертным (нерастворимым) анодом и электролиз с активным (растворимым) анодом.

Инертный анод (графит, уголь, платина) не претерпевает окисления в ходе электролиза. При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот (HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4) и их солей (нитраты, сульфаты, ортофосфаты и др.), а также фтороводорода и фторидов на нем происходит электрохимическое окисление воды.

Если анионы электролита бескислородны (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}), то они и разряжаются на аноде в ходе электролиза. Например, $2Cl^- - 2\,\bar{e} = Cl_2$.

Активный анод изготовлен из материала, который при электролизе может окисляться по схеме: $M^0 - n\,\bar{e} = M^{n+}$.

Рассмотрим несколько случаев электролиза водных растворов солей.

Электролиз раствора $CuCl_2$ с инертным анодом

В водном растворе хлорид меди (II) диссоциирует по схеме:

$$CuCl_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-.$$

Стандартный электродный потенциал меди (II) (+0,337 В) существенно выше значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (–0,41 В). Поэтому на катоде будет происходить разряд ионов Cu^{2+} и выделение металлической меди. На аноде будут окисляться хлорид-анионы.

Катод (–): Cu^{2+}, H_2O

$$Cu^{2+} + 2\,\bar{e} = Cu.$$

Анод (+): Cl^-, H_2O

$$2Cl^- - 2\,\bar{e} = Cl_2$$

Суммарное уравнение электролиза

$$CuCl_2 \rightarrow Cu + Cl_2,$$

продуктами электролиза являются Cu и Cl_2.

Электролиз раствора KNO_3 с инертным анодом

В водном растворе нитрат калия диссоциирует:

$$KNO_3 \leftrightarrow K^+ + NO_3^-.$$

Стандартный электродный потенциал калия (–2,924 В) значительно ниже значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (–0,41 В). Поэтому катионы K^+ не будут восстанавливаться на катоде. Кислородсодержащие анионы NO_3^- не будут окисляться на аноде. В этом случае на катоде и на аноде восстанавливаются и окисляются молекулы воды. При этом в катодном пространстве будут накапливаться ионы OH^-, образующие с ионами K^+ щелочь KOH. В анодном пространстве накапливаются ионы H^+, образующие с ионами NO_3^- кислоту HNO_3.

Катод (–): K^+, H_2O

$$2H_2O + 2\,\bar{e} = H_2 + 2OH^-.$$

У катода: $K^+ + OH^- = KOH$.

Анод (+): NO_3^-, H_2O

$$2H_2O - 4\,\bar{e} = 4H^+ + O_2.$$

У анода: $H^+ + NO_3^- = HNO_3$.

Суммарное уравнение электролиза

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2,$$

продуктами электролиза являются H_2 и O_2.

Электролиз раствора $NiSO_4$ с никелевым анодом

В водном растворе сульфат никеля диссоциирует:

$$NiSO_4 \leftrightarrow Ni^{2+} + SO_4^{2-}.$$

В этом случае окислению подвергается анод, а на катоде процесс протекает так же, как и при электролизе растворов с инертным анодом.

Катод (–): Ni^{2+}, H_2O

$$Ni^{2+} + 2\,\bar{e} = Ni.$$

Анод (+): SO_4^{2-}, H_2O, Ni

$$Ni - 2\,\bar{e} = Ni^{2+}.$$

Законы электролиза

1. *Количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества*. При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96500 Кл электричества.

2. *Массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.*

Первый и второй законы электролиза описываются объединенным уравнением:

$$m = \frac{M_{экв} \cdot Q}{F} = \frac{M_{экв} \cdot I \cdot t}{F},$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г;

$M_{экв}$ – молярная масса эквивалентов вещества, выделившегося на электроде, г/моль;

Q – количество электричества, прошедшее через электролит, Кл;

I – сила тока, А;

t – время электролиза, с.

Если на электродах выделяются газы, то можно воспользоваться формулой

$$V = \frac{V_{экв} \cdot I \cdot t}{F},$$

где V – объем газа, выделившегося на электроде, л;

$V_{экв}$ – объем 1 моль эквивалентов газа, выделившего на электроде, л.

Выход по току – выраженное в процентах отношение массы вещества, фактически выделившегося на электроде, к теоретически вычисленному ее значению.

$$\eta = \frac{m_{факт.}}{m_{теор.}} 100\%.$$

10.1. Примеры решения задач

Пример 10.1. Сколько граммов никеля выделится на катоде при пропускании через раствор сернокислого никеля $NiSO_4$ тока силой 5 А в течение 10 мин? Приведите схемы электродных процессов, протекающих при электролизе с инертным анодом. Определите продукты электролиза.

Решение. В водном растворе сульфат никеля (II) диссоциирует:

$$NiSO_4 \leftrightarrow Ni^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Стандартный электродный потенциал никеля (–0,250 В) выше значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (–0,41 В). Поэтому на катоде будет происходить разряд ионов Ni^{2+} и выделение металлического никеля. При электролизе сернокислых солей на инертном аноде происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода.

Катод (–): Ni^{2+}, H_2O

$$Ni^{2+} + 2\,\bar{e} = Ni.$$

Анод (+): SO_4^{2-}, H_2O

$$2H_2O - 4\,\bar{e} = 4H^+ + O_2.$$

У анода: $4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2H_2SO_4$.

Продукты электролиза – Ni и O_2.

Молярная масса эквивалентов никеля (мол. масса атомов – 58,71 г/моль) равняется 58,71/2 = 29,36 г/моль. Подставляя это значение, а также силу тока и время электролиза (в секундах) в формулу

$$m = \frac{M_{экв} \cdot I \cdot t}{F},$$

получаем искомую массу никеля:

$$m = \frac{29{,}36 \cdot 5 \cdot 600}{96500} = 0{,}91 \text{ г}.$$

Пример 10.2. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 А, чтобы получить 5,6 л водорода (при н. у.)?

Решение. Продукт электролиза представляет собой газообразное вещество, поэтому для решения воспользуемся уравнением

$$V = \frac{V_{экв} \cdot I \cdot t}{F}.$$

Так как 1 моль эквивалентов водорода занимает при нормальных условиях объем 11,2 л, то искомое количество времени прохождения тока составит:

$$t = \frac{V \cdot \mathrm{F}}{V_{экв} \cdot I} = \frac{5{,}6 \cdot 96500}{11{,}2 \cdot 10} = 4825 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{мин } 25 \text{с}.$$

Пример 10.3. При проведении электролиза водного раствора хлорида двухвалентного металла затрачено 3561 Кл электричества. В результате процесса на катоде выделилось 2,19 г этого металла. Определите металл, водный раствор хлорида которого подвергли электролизу. Приведите схему электродных процессов. Определите продукты электролиза.

Решение. Находим молярную массу эквивалентов металла:

$$M_{экв} = \frac{F \cdot m}{Q} = \frac{96500 \cdot 2{,}19}{3561} = 59{,}347 \text{ г/моль}.$$

Умножая эту величину на 2 (валентность металла), получаем 118,69 г/моль, что соответствует молярной массе атомов олова ($_{50}$Sn). Следовательно, электролизу подвергли раствор $SnCl_2$. В водном растворе хлорид олова (II) диссоциирует:

$$SnCl_2 \leftrightarrow Sn^{2+} + 2Cl^-.$$

Стандартный электродный потенциал олова (II) (–0,136 В) существенно выше значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (–0,41 В). Поэтому на катоде будет происходить разряд ионов Sn^{2+} и выделение металлического олова. На аноде будут окисляться анионы хлора.

Катод (–): Sn^{2+}, H_2O

$$Sn^{2+} + 2\,\bar{e} = Sn.$$

Анод (+): Cl^-, H_2O

$$2Cl^- - 2\,\bar{e} = Cl_2.$$

Продукты электролиза – Sn и Cl_2.

Пример 10.4. При электролизе раствора $CuSO_4$ на угольном аноде выделилось 350 мл кислорода при нормальных условиях. Сколько граммов меди выделилось на катоде? Приведите уравнения электродных процессов, определите продукты электролиза.

Решение. В водном растворе сульфат меди (II) диссоциирует по схеме: $CuSO_4 \leftrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$. Электродный потенциал меди (+0,337 В) значи-

тельно больше потенциала восстановления ионов водорода из воды (–0,41 В). Поэтому на катоде происходит процесс восстановления ионов Cu^{2+}. При электролизе водных растворов сульфат-анионы не окисляются на аноде. На нем происходит окисление воды.

Катод (–): Cu^{2+}, H_2O

$$Cu^{2+} + 2\,\bar{e} = Cu.$$

Анод (+): SO_4^{2-}, H_2O

$$2H_2O - 4\,\bar{e} = 4H^+ + O_2.$$

У анода: $4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2H_2SO_4$.

Продукты электролиза – Cu и O_2,

Один моль эквивалентов кислорода при н. у. занимает объем 5,6 л, следовательно, 350 мл составляют 0,35/5,6 = 0,0625 моль. Столько же молей эквивалентов выделилось на катоде.

Отсюда, масса меди $m = \frac{63,54}{2} \cdot 0,0625 = 1,98$ г.

Пример 10.5. Будут ли, и в какой последовательности, восстанавливаться на катоде одновременно присутствующие в растворе (в равных концентрациях) ионы $A1^{3+}$, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Au^{3+} и Mg^{2+}? Напряжение достаточно для выделения любого металла.

Решение. На катоде сначала восстанавливаются катионы, имеющие большее значение электродного потенциала (табл. 8.1). Поэтому, в первую очередь, на катоде будут восстанавливаться ионы Au^{3+} (+1,498 В), далее Sn^{2+} (–0,136 В) и, наконец, Ni^{2+} (–0,250 В). Ионы $A1^{3+}$ (–1,662 В) и Mg^{2+} (–2,363 В), имеющие значения электродного потенциала значительно отрицательнее потенциала восстановления ионов H^+ из воды (–0,41 В), при электролизе водных растворов не восстанавливаются на катоде. При электролизе их солей протекает восстановление молекул воды: $2H_2O + 2\,\bar{e} = H_2 + 2OH^-$.

10.2. Контрольные задания

Задание 10.1. Дан водный раствор электролита (табл. 10.1):

1. Запишите электрохимическую систему уравнения электродных реакций электролиза с графитовыми электродами.

2. Укажите pH раствора до электролиза (больше, меньше или равно 7). Если в процессе электролиза меняется pH раствора у электродов, укажите в какую сторону.

3. Рассчитайте массу или объем (для газа) веществ, выделившихся на электродах при электролизе. Катодный выход металла по току равен 80%, если на электроде протекает две реакции. Если на катоде выделяется только один металл или один газ, выход по току процесса равен 100%. Анодный выход по току 100% во всех случаях.

4. Как изменится анодный процесс, если анод заменить на металл, указанный в табл. 10.1. Запишите соответствующие электродные реакции.

Таблица 10.1

Данные к задачам 241–260

Номер задачи	Раствор электролита	I, А	t, ч	Q, А·с	Материал анода
241	$CoCl_2$			8	Co
242	$NiSO_4$	5	7		Ni
243	$SnSO_4$	3	5		Sn
244	$Zn(NO_3)_2$			11	Zn
245	$BeSO_4$	3	7		Fe
246	$Cr_2(SO_4)_3$	3	3		Cu
247	$Bi(NO_3)_3$			5	Bi
248	$Pb(NO_3)_2$	3	2		Pb
249	$FeCl_3$	5	7		Fe
250	$CoSO_4$			8	Fe
251	$Pd(NO_3)_2$	4	1,5		Al
252	KCl	3	7		Cd
253	Li_2SO_4			22	Fe
254	$Fe(NO_3)_3$	3	5		Fe
255	$SnCl_4$	3	3		Sn
256	$MgBr_2$			11	Ni
257	$SbCl_3$	4	3		Sb
258	$LiNO_3$	2,5	4		Cu
259	$MnCl_2$			43	Mn
260	$Al_2(SO_4)_3$			23	Bi

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. *Глинка Н.Л.* Общая химия : учеб. для вузов / Н.Л. Глинка. – М. : Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.

2. *Глинка Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М. : Интеграл-Пресс, 2002. – 240 с.

3. *Коровин Н.В.* Общая химия : учеб. для вузов / Н.В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000. – 558 с.

4. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н.В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2003. – 255 с.

Дополнительная литература

1. *Гельфман М.И.* Неорганическая химия: учебное пособие/ М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – СПб. : Лань, 2009. – 528 с.

2. *Павлов Н.Н.* Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н.Н. Павлов. – М. : Дрофа, 2002. – 448 с.

3. *Пресс И.А.* Основы общей химии для самостоятельного изучения: учеб. пособие / И.А. Пресс. – СПб. : Лань, 2012. – 496 с.

4. *Руссавская Н.В.* Химия : учеб. пособие / Н.В. Руссавская, Г.А. Якимова. – Иркутск : ИрГУПС, 2014. – 124 с.

5. *Синеговская Л.М.* Строение вещества : учеб. пособие / Л.М. Синеговская. – Иркутск : ИрГУПС, 2013. – 136 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Варианты контрольных заданий

Таблица А.1

Вариант	Номер задачи												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
01	1	21	41	61	81	101	121	141	161	181	201	221	241
02	2	22	42	62	82	102	122	142	162	182	202	222	242
03	3	23	43	63	83	103	123	143	163	183	203	223	243
04	4	24	44	64	84	104	124	144	164	184	204	224	244
05	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185	205	225	245
06	6	26	46	66	86	106	126	146	166	186	206	226	246
07	7	27	47	67	87	107	127	147	167	187	207	227	247
08	8	28	48	68	88	108	128	148	168	188	208	228	248
09	9	29	49	69	89	109	129	149	169	189	209	229	249
10	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190	210	230	250
11	11	31	51	71	91	111	131	151	171	191	211	231	251
12	12	32	52	72	92	112	132	152	172	192	212	232	252
13	13	33	53	73	93	113	133	153	173	193	213	233	253
14	14	34	54	74	94	114	134	154	174	194	214	234	254
15	15	35	55	75	95	115	135	155	175	195	215	235	255
16	16	36	56	76	96	116	136	156	176	196	216	236	256
17	17	37	57	77	97	117	137	157	177	197	217	237	257
18	18	38	58	78	98	118	138	158	178	198	218	238	258
19	19	39	59	79	99	119	139	159	179	199	219	239	259
20	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260
21	2	23	43	63	83	103	123	143	163	183	203	223	243
22	3	24	44	64	84	104	124	144	164	184	204	224	244
23	4	25	45	65	85	105	125	145	165	185	205	225	245
24	5	26	46	66	86	106	126	146	166	186	206	226	246
25	6	27	47	67	87	107	127	147	167	187	207	227	247
26	7	28	48	68	88	108	128	148	168	188	208	228	248
27	8	29	49	69	89	109	129	149	169	189	209	229	249
28	9	30	50	70	90	110	130	150	170	190	210	230	250
29	10	31	51	71	91	111	131	151	171	191	211	231	251
30	11	32	52	72	92	112	132	152	172	192	212	232	252
31	12	33	53	73	93	113	133	153	173	193	213	233	253

Продолжение табл. А.1

Вариант	Номер задачи												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
32	13	34	54	74	94	114	134	154	174	194	214	234	254
33	14	35	55	75	95	115	135	155	175	195	215	235	255
34	15	36	56	76	96	116	136	156	176	196	216	236	256
35	16	37	57	77	97	117	137	157	177	197	217	237	257
36	17	38	58	78	98	118	138	158	178	198	218	238	258
37	18	39	59	79	99	119	139	159	179	199	219	239	259
38	19	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260
39	20	21	41	61	81	101	121	141	161	181	201	221	241
40	1	22	42	62	82	102	122	142	162	182	202	222	242
41	11	34	54	74	94	114	134	154	174	194	214	234	254
42	12	35	55	75	95	115	135	155	175	195	215	235	255
43	13	36	56	76	96	116	136	156	176	196	216	236	256
44	14	37	57	77	97	117	137	157	177	197	217	237	257
45	15	38	58	78	98	118	138	158	178	198	218	238	258
46	16	39	59	79	99	119	139	159	179	199	219	239	259
47	17	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260
48	18	21	41	61	81	101	121	141	161	181	201	221	241
49	19	22	42	62	82	102	122	142	162	182	202	222	242
50	20	23	43	63	83	103	123	143	163	183	203	223	243
51	1	24	44	64	84	104	124	144	164	184	204	224	244
52	2	25	45	65	85	105	125	145	165	185	205	225	245
53	3	26	46	66	86	106	126	146	166	186	206	226	246
54	4	27	47	67	87	107	127	147	167	187	207	227	247
55	5	28	48	68	88	108	128	148	168	188	208	228	248
56	6	29	49	69	89	109	129	149	169	189	209	229	249
57	7	30	50	70	90	110	130	150	170	190	210	230	250
58	8	31	51	71	91	111	131	151	171	191	211	231	251
59	9	32	52	72	92	112	132	152	172	192	212	232	252
60	10	33	53	73	93	113	133	153	173	193	213	233	253
61	15	21	60	61	100	101	140	141	180	181	220	221	260
62	16	22	59	62	99	102	139	142	179	182	219	222	259
63	17	23	58	63	98	103	138	143	178	183	218	223	258
64	18	24	57	64	97	104	137	144	177	184	217	224	257
65	19	25	56	65	96	105	136	145	176	85	216	225	256
66	20	26	55	66	95	106	135	146	175	186	215	226	255

Окончание табл. А.1

Вариант	Номер задачи												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
67	1	27	54	67	94	107	134	147	174	187	214	227	254
60	2	28	53	68	93	108	133	148	173	188	213	228	253
69	3	29	52	69	92	109	132	149	172	189	212	229	252
70	4	30	51	70	91	110	131	150	171	190	211	230	251
71	5	31	50	71	90	111	130	151	170	191	210	231	250
72	6	32	49	72	89	112	129	152	169	192	209	232	249
73	7	33	48	73	88	113	128	153	168	193	208	233	248
74	8	34	47	74	87	114	127	154	167	194	207	234	247
75	9	35	46	75	86	115	126	155	166	195	206	235	246
76	10	36	45	76	85	116	125	156	165	196	205	236	245
77	11	37	44	77	84	117	124	157	164	197	204	237	244
78	12	38	43	78	83	118	123	158	163	198	203	238	243
79	13	39	42	79	82	119	122	159	162	199	202	239	242
80	14	40	41	80	81	120	121	160	161	200	201	240	241
81	3	24	44	64	84	104	124	144	164	184	204	224	244
82	4	25	45	65	85	105	125	145	165	185	205	225	245
83	5	26	46	66	86	106	126	146	166	186	206	226	246
84	6	27	47	67	87	107	127	147	167	187	207	227	247
85	7	28	48	68	88	108	128	148	168	188	208	228	248
86	8	29	49	69	89	109	129	149	169	189	109	229	240
87	9	30	50	70	90	110	130	150	170	190	210	230	250
88	10	31	51	71	91	111	131	151	171	191	211	231	251
89	20	32	52	72	92	112	132	152	172	192	212	232	252
90	19	33	53	73	93	113	133	153	173	193	213	233	253
91	18	34	54	74	94	114	134	154	174	194	214	234	254
92	17	35	55	75	95	115	135	155	175	195	215	235	255
93	16	36	56	76	96	116	136	156	176	196	216	236	256
94	15	37	57	77	97	117	137	157	177	197	217	237	257
95	14	38	58	78	98	118	138	158	178	198	218	238	258
96	13	39	59	79	99	119	139	159	179	199	219	239	259
97	12	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260
98	11	21	41	61	81	101	121	141	161	181	201	221	241
99	10	22	42	62	82	102	122	142	162	182	202	222	242
00	1	23	43	63	83	103	123	143	163	183	203	223	243

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Справочные материалы

Таблица Б.1

Термодинамические характеристики некоторых веществ при $T = 298$ К

Вещество	$\Delta_f H°$, кДж/моль	$S°$, Дж/(моль·К)	$\Delta_f G°$, кДж/моль
$As_{(г)}$	288,7	174,1	247,4
$AsCl_{3(г)}$	–271,1	326,8	–258,1
$B_{(к)}$	0	5,9	0
$BCl_{3(г)}$	403,8	289,5	–388,7
$BCl_{3(ж)}$	–427,1	206,0	–387,1
$BaO_{(к)}$	–557,9	70,3	–528,4
$BaCl_{2(к)}$	–860,1	126,0	–810,9
$BeO_{(к)}$	–598,7	14,1	–581,6
$BeCl_{2(к)}$	–494,0	63,0	–468,0
$Br_{2(ж)}$	0	152,2	0
$Br_{2(г)}$	30,9	245,4	3,1
$C_{графит}$	0	5,7	0
$C_{алмаз}$	1,8	2,4	2,9
$CO_{(г)}$	–110,5	197,5	–137,1
$CO_{2(г)}$	–393,5	213,7	–394,4
$CF_{4(г)}$	–933,0	261,4	–888,4
$CCl_{4(г)}$	–102,9	309,9	–60,7
$CCl_{4(ж)}$	–135,4	214,4	–64,6
$CH_{4(г)}$	–74,8	186,3	–50,8
$C_2H_{2(г)}$	226,8	200,8	209,2
$C_2H_{4(г)}$	52,3	219,5	68,1
$C_2H_{6(г)}$	–84,9	229,5	–32,9
$C_6H_{6\,(г)}$	82,9	269,2	129,7
$CH_3OH_{(г)}$	–202,0	239,7	–163,3
$CH_3OH_{(ж)}$	–239,5	126,6	–167,1
$CS_{2(г)}$	110,7	237,8	66,6
$CS_{2(ж)}$	88,7	151,04	64,4
$CaO_{(к)}$	–635,5	39,7	–605,2
$Ca(OH)_{2(к)}$	–986,2	83,4	–898,5
$CaCO_{3(к)}$	–1207,1	92,9	–1128,8
$Cl_{2(г)}$	0	223,0	0
$CuO_{(к)}$	–162,0	42,6	–134,3
$Cu_2O_{(к)}$	–173,2	92,9	–150,6
$F_{2\,(г)}$	0	202,7	0
$FeO_{(к)}$	–263,8	58,8	–244,3
$Fe_2O_{3(к)}$	–822,2	90,0	–741,0
$H_{2(г)}$	0	130,5	0
$HBr_{(г)}$	–36,0	198,6	–53,3
$HCl_{(г)}$	–92,3	187,0	–95,3

Окончание табл. Б.1

Вещество	$\Delta_f H°$, кДж/моль	$S°$, Дж/(моль·К)	$\Delta_f G°$, кДж/моль
$HF_{(г)}$	–268,6	173,5	–270,7
$HI_{(г)}$	26,6	206,5	1,8
$H_2O_{(г)}$	–241,8	188,7	–228,6
$H_2O_{(ж)}$	–285,8	70,1	–237,2
$H_2S_{(г)}$	–20,9	206,0	–33,8
$I_{2(г)}$	62,4	260,6	19,4
$N_{2(г)}$	0	191,5	0
$NH_{3(г)}$	–46,2	192,7	–16,7
$NF_{3(г)}$	–131,7	260,7	–84,0
$N_2F_{4(г)}$	–22,0	317,0	79,0
$N_2O_{(г)}$	82,0	219,8	104,1
$N_2O_{3(г)}$	90,2	307,1	110,5
$N_2O_{4(г)}$	9,6	303,8	98,4
$NO_{(г)}$	90,3	210,6	86,6
$NO_{2(г)}$	33,5	240,2	51,6
$NOCl_{(г)}$	53,0	263,5	66,4
$NOF_{(г)}$	65,0	248,0	–51,0
$NOF_{3(г)}$	–187,0	277,6	–
$(NO_2)F_{(г)}$	–109,0	260,2	–66,5
$(NH_2)_2CO_{(г)}$	–333,2	104,6	–197,2
$Cl_{2(г)}$	0	223,0	0
$ClF_{3(г)}$	–157,6	281,5	–117,8
$O_{2(г)}$	0	205,0	0
$O_{3(г)}$	142,3	238,8	162,8
$PH_{3(г)}$	5,4	210,2	13,4
$P_2O_{5(к)}$	–1507,2	140,3	–1371,7
$PCl_{3(г)}$	–279,5	311,7	–260,5
$PCl_{5(г)}$	–374,9	364,5	–297,1
$POCl_{3(г)}$	–306,0	323,8	–512,9
$PF_{3(г)}$	–956,5	272,6	–935,7
$POF_{3(г)}$	–1252,3	284,9	–1203,8
$S_{(г)}$	0	31,9	0
$S_{2(г)}$	127,5	228,0	78,6
$SF_{6(г)}$	–1207,1	291,6	–1103,2
$SO_{2(г)}$	–296,9	248,1	–300,2
$SO_{3(г)}$	–395,8	256,7	–372,2
$SO_2Cl_{2(г)}$	–363,2	311,3	–318,9
$Si_{(г)}$	0	18,8	0
$SiCl_{4(г)}$	–657,5	331,0	–617,6
$SiH_{4(г)}$	34,7	204,6	57,2
$SiO_{2(к)}$	–903,5	46,9	–850,7

Таблица Б.3

Значения констант диссоциации некоторых кислот и оснований

Название и формула	$K_д$	Название и формула	$K_д$
Кислота			
Азотистая HNO_2	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	Сероводородная H_2S	$K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1{,}3\ 10^{-13}$
Алюминевая-мета $HAlO_3$	$6 \cdot 10^{-13}$	Сернистая H_2SO_3	$K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6{,}3\ 10^{-8}$
Борная H_3BO_3	$K_1 = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1{,}6 \cdot 10^{-14}$	Теллуристая H_2TeO_3	$K_1 = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1{,}8\ 10^{-8}$
Бромноватистая $HOBr$	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$	Теллуроводородная H_2Te	$K_1 = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 10^{-11}$
Ванадиевая H_3VO_4	$K_1 = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-9}$ $K_3 = 4{,}0 \cdot 10^{-15}$	Теллуровая H_2TeO_4	$K_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-9}$ $K_2 = 4{,}1\ 10^{-11}$
Водорода пероксид H_2O_2	$K_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-12}$	Угольная H_2CO_3	$K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4{,}8\ 10^{-11}$
Германиевая-мета H_2GeO_3	$K_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$ $K_2 = 2{,}0\ 10^{-13}$	Уксусная CH_3COOH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Йодноватистая HOI	$2{,}3\ 10^{-11}$	Фосфористая H_3PO_3	$K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 2\ 10^{-7}$
Кремневая-мета H_2SiO_3	$K_1 = 2{,}2\ 10^{-10}$ $K_2 = 1{,}6\ 10^{-12}$	Фосфорная H_3PO_4	$K_1 = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 4{,}2 \cdot 10^{-13}$
Марганцовистая H_2MnO_4	$K_1 = 10^{-1}$ $K_2 = 7{,}1\ 10^{-11}$	Фтороводородная HF	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая H_3AsO_4	$K_1 = 5{,}6\ 10^{-3}$ $K_2 = 1{,}7\ 10^{-7}$ $K_3 = 3\ 10^{-12}$	Хлорноватистая $HOCl$	$5 \cdot 10^{-8}$
Муравьиная $HCOOH$	$1{,}8\ 10^{-4}$	Хромовая H_2CrO_4	$K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-1}$ $K_2 = 3{,}2\ 10^{-7}$
Селенистая H_2SeO_3	$K_1 = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 4{,}8\ 10^{-9}$	Циановодородная (синильная) HCN	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$
Селеноводородная H_2Se	$K_1 = 1{,}3\ 10^{-4}$ $K_2 = 10^{-11}$	Щавелевая $H_2C_2O_4$	$K_1 = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5{,}4\ 10^{-5}$

Название и формула	$K_д$	Название и формула	$K_д$
Основания			
Алюминия гидроксид **Al(OH)$_3$**	$K_3 = 1{,}4\ 10^{-9}$	Марганца (II) гидроксид **Mn(OH)$_2$**	$K_2 = 3{,}9 \cdot 10^{-4}$
Аммония гидроксид **NH$_4$OH**	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	Меди (П) гидроксид **Cu(OH)$_2$**	$K_2 = 3{,}4 \cdot 10^{-7}$
Бария гидроксид **Ba(OH)$_2$**	$K_2 = 2{,}3 \cdot 10^{-1}$	Никеля (II) гидрксид **Ni(OH)$_2$**	$K_2 = 8{,}3 \cdot 10^{-4}$
Железа (II) гидроксид **Fe(OH)$_2$**	$K_1 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$	Олова (II) гидроксид **Sn(OH)$_2$**	$K_2 = 10^{-12}$
Железа (III) гидроксид **Fe(OH)$_3$**	$K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$	Ртути (II) гидроксид **Hg(OH)$_2$**	$K_1 = 4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$
Кадмия гидроксид **Cd(OH)$_2$**	$K_1 = 8{,}1 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$	Свинца (II) гидроксид **Pb(OH)$_2$**	$K_1 = 5\ 10^{-4}$ $K_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$
Кобальта (II) гидроксид **Co(OH)$_2$**	$K_1 = 7{,}9 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 8{,}9 \cdot 10^{-6}$	Хрома (II) гидроксид **Cr(OH)$_2$**	$K_2 = 4\ 10^{-8}$
Кальция гидроксид **Ca(OH)$_2$**	$K_2 = 5{,}8 \cdot 10^{-2}$	Хрома (III) гидроксид **Cr(OH)$_3$**	$K_2 = 10^{-10}$
Магния гидроксид **Mg(OH)$_2$**	$K_2 = 2{,}63 \cdot 10^{-3}$	Цинка гидроксид **Zn(OH)$_2$**	$K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-9}$

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	1	H 1 1,00797 $1s^1$ Водород						(H)	He 2 4,0026 $1s^2$ Гелий
II	2	Li 3 6,939 $2s^1$ Литий	Be 4 9,0122 $2s^2$ Бериллий	B 5 10,811 $2s^2 2p^1$ Бор	C 6 12,01115 $2s^2 2p^2$ Углерод	N 7 14,0067 $2s^2 2p^3$ Азот	O 8 15,9994 $2s^2 2p^4$ Кислород	F 9 18,9984 $2s^2 2p^5$ Фтор	Ne 10 20,183 $2s^2 2p^6$ Неон
III	3	Na 11 22,9898 $3s^1$ Натрий	Mg 12 24,312 $3s^2$ Магний	Al 13 26,9815 $3s^2 3p^1$ Алюминий	Si 14 28,086 $3s^2 3p^2$ Кремний	P 15 30,9738 $3s^2 3p^3$ Фосфор	S 16 32,064 $3s^2 3p^4$ Сера	Cl 17 35,453 $3s^2 3p^5$ Хлор	Ar 18 39,948 $3s^2 3p^6$ Аргон
IV	4	K 19 39,102 $4s^1$ Калий	Ca 20 40,08 $4s^2$ Кальций	21 Sc 44,956 $3d^1 4s^2$ Скандий	22 Ti 47,90 $3d^2 4s^2$ Титан	23 V 50,942 $3d^3 4s^2$ Ванадий	24 Cr 51,996 $3d^5 4s^1$ Хром	25 Mn 54,938 $3d^5 4s^2$ Марганец	26 Fe 55,847 $3d^6 4s^2$ Железо; 27 Co 58,9332 $3d^7 4s^2$ Кобальт; 28 Ni 58,71 $3d^8 4s^2$ Никель
	5	29 Cu 63,546 $3d^{10} 4s^1$ Медь	30 Zn 65,37 $3d^{10} 4s^2$ Цинк	Ga 31 69,72 $4s^2 4p^1$ Галлий	Ge 32 72,59 $4s^2 4p^2$ Германий	As 33 74,9216 $4s^2 4p^3$ Мышьяк	Se 34 78,96 $4s^2 4p^4$ Селен	Br 35 79,904 $4s^2 4p^5$ Бром	Kr 36 83,80 $4s^2 4p^6$ Криптон
V	6	Rb 37 85,47 $5s^1$ Рубидий	Sr 38 87,62 $5s^2$ Стронций	39 Y 88,905 $4d^1 5s^2$ Иттрий	40 Zr 91,22 $4d^2 5s^2$ Цирконий	41 Nb 92,906 $4d^4 5s^1$ Ниобий	42 Mo 95,94 $4d^5 5s^1$ Молибден	43 Tc [99] $4d^5 5s^2$ Технеций	44 Ru 101,07 $4d^7 5s^1$ Рутений; 45 Rh 102,905 $4d^8 5s^1$ Родий; 46 Pd 106,4 $4d^{10} 5s^0$ Палладий
	7	47 Ag 107,868 $4d^{10} 5s^1$ Серебро	48 Cd 112,40 $4d^{10} 5s^2$ Кадмий	In 49 114,82 $5s^2 5p^1$ Индий	Sn 50 118,69 $5s^2 5p^2$ Олово	Sb 51 121,75 $5s^2 5p^3$ Сурьма	Te 52 127,60 $5s^2 5p^4$ Теллур	I 53 126,9044 $5s^2 5p^5$ Йод	Xe 54 131,30 $5s^2 5p^6$ Ксенон
VI	8	Cs 55 132,905 $6s^1$ Цезий	Ba 56 137,34 $6s^2$ Барий	57 La* 138,81 $5d^1 6s^2$ Лантан	72 Hf 178,49 $4f^{14} 5d^2 6s^2$ Гафний	73 Ta 180,948 $4f^{14} 5d^3 6s^2$ Тантал	74 W 183,85 $4f^{14} 5d^4 6s^2$ Вольфрам	75 Re 186,2 $4f^{14} 5d^5 6s^2$ Рений	76 Os 190,2 $4f^{14} 5d^6 6s^2$ Осмий; 77 Ir 192,2 $4f^{14} 5d^7 6s^2$ Иридий; 78 Pt 195,09 $5d^9 6s^1$ Платина
	9	79 Au 196,967 $5d^{10} 6s^1$ Золото	80 Hg 200,59 $5d^{10} 6s^2$ Ртуть	Tl 81 204,37 $6s^2 6p^1$ Таллий	Pb 82 207,19 $6s^2 6p^2$ Свинец	Bi 83 208,980 $6s^2 6p^3$ Висмут	Po 84 [210] $6s^2 6p^4$ Полоний	At 85 210 $6s^2 6p^5$ Астат	Rn 86 [222] $6s^2 6p^6$ Радон
VII	10	Fr 87 [223] $7s^1$ Франций	Ra 88 [226] $7s^2$ Радий	89 Ac** [227] $6d^1 7s^2$ Актиний	104 Rf [261] $5f^{14} 6d^2 7s^2$ Резерфордий	105 Db [262] $5f^{14} 6d^3 7s^2$ Дубний	106 Sg [263] $5f^{14} 6d^4 7s^2$ Сиборгий	107 Bh [262] $5f^{14} 6d^5 7s^2$ Борий	108 Hs [265] $5f^{14} 6d^6 7s^2$ Хассий; 109 Mt [266] $5f^{14} 6d^7 7s^2$ Мейтнерий; 110 Ds [271] $5f^{14} 6d^8 7s^1$ Дармштадтий
	11	111 Rg [281] $5f^{14} 6d^{10} 7s^1$ Рентгений	112 Cn [285] $5f^{14} 6d^{10} 7s^2$ Коперниций	Nh 113 [285] Нихоний	Fl 114 [289] Флеровий	Mc 115 [289] Московий	Lv 116 [293] Ливерморий	Ts 117 [294] Теннессин	Og 118 [294] Оганесон $7s^2 7p^6$
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH_4	RH_3	H_2R	HR	

Символ элемента; Порядковый номер; Электронная конфигурация внешнего слоя; Название элемента; Относительная атомная масса (а.е.м.)

Li – металлы, образующие основные оксиды и основания

Be – металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды

B – неметаллы

s-элементы; p-элементы; d-элементы; f-элементы

[293] – масса наиболее устойчивого изотопа

1 а.е.м. = $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг

* ЛАНТАНОИДЫ	58 Ce 140,12 $4f^1 5d^1 6s^2$ Церий	59 Pr 140,908 $4f^3 6s^2$ Празеодим	60 Nd 144,242 $4f^4 6s^2$ Неодим	61 Pm [145] $4f^5 6s^2$ Прометий	62 Sm 150,35 $4f^6 6s^2$ Самарий	63 Eu 151,96 $4f^7 6s^2$ Европий	64 Gd 157,25 $4f^7 5d^1 6s^2$ Гадолиний	65 Tb 159,924 $4f^9 6s^2$ Тербий	66 Dy 162,50 $4f^{10} 6s^2$ Диспрозий	67 Ho 164,930 $4f^{11} 6s^2$ Гольмий	68 Er 167,26 $4f^{12} 6s^2$ Эрбий	69 Tm 168,934 $4f^{13} 6s^2$ Тулий	70 Yb 173,04 $4f^{14} 6s^2$ Иттербий	71 Lu 174,97 $4f^{14} 5d^1 6s^2$ Лютеций
** АКТИНОИДЫ	90 Th 232,038 $5f^0 6d^2 7s^2$ Торий	91 Pa 231,036 $5f^2 6d^1 7s^2$ Протактиний	92 U 238,03 $5f^3 6d^1 7s^2$ Уран	93 Np [237] $5f^4 6d^1 7s^2$ Нептуний	94 Pu [244] $5f^6 7s^2$ Плутоний	95 Am [243] $5f^7 7s^2$ Америций	96 Cm [247] $5f^7 6d^1 7s^2$ Кюрий	97 Bk [247] $5f^9 7s^2$ Берклий	98 Cf [249] $5f^{10} 7s^2$ Калифорний	99 Es [254] $5f^{11} 7s^2$ Эйнштейний	100 Fm [253] $5f^{12} 7s^2$ Фермий	101 Md [256] $5f^{13} 7s^2$ Менделевий	102 No [255] $5f^{14} 7s^2$ Нобелий	103 Lr [257] $5f^{14} 6d^1 7s^2$ Лоуренсий

Рис. Б.1