

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
КАФЕДРА ОБЩЕЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ
РАБОТЫ И ВЫПОЛНЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

для обучающихся по направлению 27.03.05 "Инноватика",
профиль подготовки «Экономика и управление
инновационной деятельностью» всех форм обучения



Донецк
ДОННТУ
2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
КАФЕДРА ОБЩЕЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ
РАБОТЫ И ВЫПОЛНЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

для обучающихся по направлению 27.03.05 "Инноватика",
профиль подготовки «Экономика и управление
инновационной деятельностью» всех форм обучения

РАССМОТРЕНО:
на заседании кафедры
общей, физической и органической химии
протокол № 7 от 10 февраля 2020 г.

УТВЕРЖДЕНО:
на заседании
Учебно-издательского
совета ДОННТУ
протокол № 3 от 27 апреля 20 г.

Донецк
ДОННТУ
2020

УДК 54+66.017(076)
ББК 24+30.3я73
М54

Рецензент:

Ганнова Юлия Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет».

Составитель:

Волкова Елена Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет».

М54 Методические рекомендации для самостоятельной работы и выполнения индивидуальных заданий по дисциплине «Химия и материаловедение» [Электронный ресурс]: для обучающихся по направлению 27.03.05 "Инноватика", профиль подготовки «Экономика и управление инновационной деятельностью» всех форм обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. общей, физической и органической химии; сост.: Е. И. Волкова - Электрон. дан. (1 файл: 548 Кб).- Донецк: ДОННТУ, 2020.- Систем. Требования: ZIP-архиватор.

Методические рекомендации содержат краткое изложение основных теоретических положений и указаний к изучению дисциплины «Химия и материаловедение», примеры решения задач по главным разделам курса и контрольные задания. Представленный материал способствует формированию устойчивых знаний и навыков по дисциплине. Пособие рекомендуется использовать для самостоятельной работы при выполнении индивидуальных заданий студентами очной формы обучения и для выполнения контрольных работ студентами заочной формы обучения.

УДК 54+66.017(076)
ББК 24+30.3я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
Введение.....	5
1. Строение вещества.....	6
1.1. Строение атома.....	6
1.1.1. Квантовые числа.....	6
1.1.2. Электронные конфигурации атомов (электронные формулы).....	8
1.2. Периодический закон Д.И. Менделеева.....	10
1.2.1. Взаимосвязь электронных формул элементов с их свойствами и положением в таблице Д.И. Менделеева.....	11
1.2.2. Периодические свойства элементов.....	13
1.3. Химическая связь.....	15
1.4. Классификация веществ по электрическим свойствам.....	16
1.5. Классификация веществ по магнитным свойствам.....	18
1.6. Взаимодействия между частицами в различных физических состояниях и свойства веществ.....	19
1.6.1. Газообразное состояние вещества.....	19
1.6.2. Жидкое состояние вещества.....	20
1.6.3. Твердые вещества.....	21
1.6.4. Фазовые превращения. Параметры состояния.....	23
2. Основные закономерности химических процессов.....	24
2.1. Химическая термодинамика.....	24
2.2. Химическая кинетика.....	29
2.3. Гомогенные реакции.....	30
2.4. Гетерогенные реакции.....	30
2.3. Химическое равновесие.....	31
3. Окислительно-восстановительные реакции.....	33
3.1. Окислительно-восстановительные свойства элементов.....	34
3.1.1. Метод электронного баланса.....	34
3.2. Электродные потенциалы. Направление протекания ОВР.....	35
3.3. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.....	36
4. Химические источники тока.....	38
4.1. Гальванические элементы.....	38
4.2. Кинетика электродных реакций. Поляризация электродов.....	40
4.3. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии.....	41
5. Проводниковые материалы. Материалы высокой проводимости.....	46
5.1. Медь и ее сплавы.....	46
5.2. Алюминий и его сплавы.....	48
5.3. Железо и его сплавы.....	49
5.4. Использование платиновых металлов в приборостроении.....	50
Примеры решения задач.....	53
Контрольные задания.....	71
Список использованной литературы.....	81
Приложения.....	82

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Химия и материаловедение» является основой для изучения химических и физических свойств, методов получения и областей применения конструкционных материалов и материалов специального назначения. Целью изложения данного курса является формирование у будущих инженеров современного физического мировоззрения, на котором базируются инженерно-технические специальности, ознакомление студентов с фундаментальными законами химии, лежащих в основе современных технологий, развитие навыков самостоятельной работы.

Знание законов химии и их использование, выбор оптимального пути процесса исключительно важны для повышения эффективности производства и качества продукции. Знание химии позволяет решать энергетические, сырьевые и экологические проблемы, являющиеся актуальными в любом производстве, бизнесе и жизни.

Химия является одной из фундаментальных дисциплин в высшем образовании, ограниченная, однако, дефицитом учебного времени.

Самостоятельная работа способствует усвоению учебного материала и углублению полученных знаний. Составной ее частью является работа по выполнению индивидуальных заданий, которые могут быть использованы для студентов как очной, так и заочной форм обучения.

В Приложении представлены справочные данные, необходимые для выполнения индивидуального задания.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы превращения веществ, сопровождающиеся изменением состава и структуры, а также взаимные переходы между этими процессами и другими формами движения материи, превращения, при которых молекулы одного соединения обмениваются атомами с молекулами других соединений, распадаются на молекулы с меньшим числом атомов, а также вступают в реакции с образованием новых веществ, составляет предмет изучения дисциплины «Химия и материаловедение».

Химия является одной из важнейших естественных наук. Без знания химии немыслимо понимание процессов превращения веществ, совершенствование и создание новых, в том числе, экологически чистых процессов, машин, приборов, установок, создание веществ и материалов, которых нет в природе.

Основные понятия

Атом — наименьшая частица химического элемента, обладающая всеми его химическими свойствами. Атом — электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Ядро — центральная часть атома, состоящая из нуклонов: протонов и нейтронов.

Порядковый номер Z в периодической системе элементов — равен числу протонов в ядре атома, определяет заряд ядра, а также число электронов, окружающих ядро электронейтрального атома.

Массовое число — целое число, равное общему количеству нуклонов в ядре атома, приблизительно равно массе атома, выраженной в а.е.м.

Химический элемент — совокупность атомов, имеющих одинаковый заряд ядра. Ядра атомов данного химического элемента имеют один и тот же атомный номер и содержат одинаковое число протонов (но не обязательно нейтронов).

Изотоп — разновидность атомов одного и того же элемента, ядра которых содержат одинаковое число не только протонов, но и нейтронов. Разные изотопы данного элемента содержат в ядрах разные количества нейтронов.

Атомная единица массы (а.е.м.) — $1/12$ часть массы атома изотопа углерода-12 (C^{12}). $1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m_0(C^{12}) = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Относительная атомная масса A_r — безразмерная величина, равная отношению массы атома (m_a) к а.е.м.: $A_r = m_a / (1/12 m_0(C^{12}))$.

Молекула — наименьшая частица вещества, обладающая его основными свойствами и состоящая из атомов, объединенных химическими связями.

Относительная молекулярная масса M_r — безразмерная величина, равная отношению массы молекулы к а.е.м.: $M_r = m_r / (1/12 m_0(C^{12}))$.

Простое вещество — вещество, образованное атомами одного элемента.

Сложное вещество — образовано атомами разных элементов и называется химическим соединением.

Химическая реакция — превращение веществ, сопровождающееся изменением их состава и (или) строения. В химической реакции число атомов каждого элемента сохраняется, состав ядер атомов не изменяется. Химические реакции записывают в виде химических уравнений. Коэффициенты перед формулами веществ в уравнениях называют **стехиометрическими коэффициентами**.

Моль — единица количества вещества. 1 моль содержит столько частиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода C^{12} , т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц. Это число называют постоянной Авогадро: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$.

Молярная масса $M(x)$ — масса одного моля вещества x . Численное значение молярной массы в г/моль равно относительной молекулярной массе M_r (для простого вещества — относительной атомной массе A_r).

Молярный объем V_m — объем одного моля вещества, л/моль. При нормальных условиях ($t = 0^\circ\text{C}$ (или 273 К) и $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л.

Количество вещества n можно определить, зная массу m вещества, его объем V и (или) число частиц N : $n = \frac{m}{M}$; $n = \frac{V}{V_m}$; $n = \frac{N}{N_A}$.

1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. Строение атома

1.1.1. Квантовые числа

Уравнение Шредингера. Поскольку движение электрона имеет волновой характер, квантовая механика описывает его движение в атоме при помощи так называемой волновой функции Ψ . Уравнение Шредингера связывает волновую функцию Ψ с потенциальной энергией электрона U и его полной энергией E :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi = E\Psi,$$

где \hbar — постоянная Планка, m — масса электрона, x, y, z — координаты точки пространства.

Волновая функция Ψ является решением этого уравнения. Физический смысл волновой функции заключается в том, что ее квадрат Ψ^2 пропорционален вероятности нахождения электрона в объеме dV . Произведение $\Psi^2 dV$ равно плотности вероятности обнаружения электрона в данном элементарном объеме.

Для квантовомеханической частицы нельзя одновременно точно указать значения координат в пространстве и скорости, для нее теряет смысл понятие траектории движения. Та часть объема атома, в пределах которой вероятность нахождения электрона максимальна и составляет $\sim 90\text{--}95\%$, называется **атомной орбиталью**.

Состояние электрона в атоме характеризуют квантовые числа: n — главное квантовое число; l — орбитальное квантовое число; m_l — магнитное квантовое число; m_s — спиновое квантовое число. Эти квантовые числа могут принимать значения:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots \infty; \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots (n-1); \\ m_l &= 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots \pm l; \\ m_s &= +1/2; -1/2. \end{aligned}$$

Состояние электрона в любом атоме определяется набором квантовых чисел n, l, m_l, m_s .

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона, т.е. размеры орбитали. **Энергетический уровень** — для данного атома это совокупность состояний электронов, обладающих одинаковым значением n . Увеличение главного квантового числа ведет к возрастанию энергии электрона. Энергетические уровни 1, 2, 3 и т.д. обозначают также латинскими буквами K, L, M и т.д. Энергетический уровень состоит из подуровней, число которых определяется орбитальным квантовым числом.

Орбитальное квантовое число l определяет энергию электрона на подуровне данного уровня, а также геометрическую форму орбиталей (рис.1.1). Орбитальное квантовое число может принимать множество значений от нуля до $(n-1)$, всего n значений. Совокупность электронных состояний с определенным значением n и l называют **квантовым (электронным) подуровнем**. Каждому численному значению орбитального квантового числа соответствует буквенное обозначение $s, p, d, f \dots$. Поэтому атомные орбитали подразделяют на соответствующие типы.

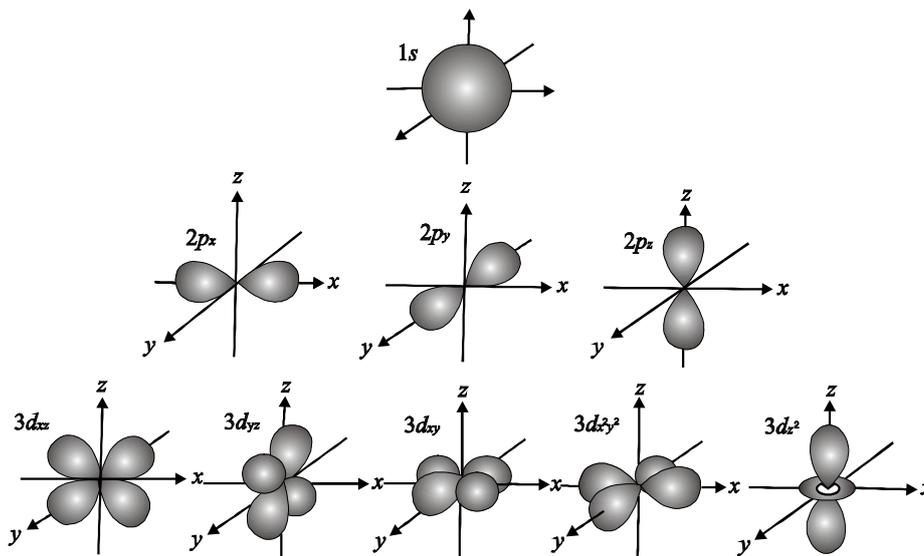


Рис.1.1 Форма и пространственная ориентация s -, p - и d -орбиталей

Магнитное квантовое число m_l определяет пространственную ориентацию электронной орбитали и число орбиталей на соответствующем

подуровне. Значение m_l определяется значением орбитального квантового числа l : $m_l = -l \dots 0 \dots +l$. Всего на подуровне магнитное квантовое число имеет $(2l + 1)$ значений, а на уровне — n^2 значений.

Каждому значению магнитного квантового числа m_l отвечает одно энергетическое состояние или одна электронная орбиталь с определенной пространственной ориентацией. Все орбитали одного подуровня в изолированном атоме имеют одинаковую энергию. Схематично одну орбиталь обозначают квантовой ячейкой (таблица 1.1).

Таблица 1.1 Пределы изменения магнитного квантового числа

l	m_l	Число орбиталей $2l+1$	Схематическое обозначение
0	0	1	□
1	-1, 0, +1	3	□ □ □
2	-2, -1, 0, +1, +2	5	□ □ □ □ □
3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	□ □ □ □ □ □ □

Совокупность состояний электронов с определенными значениями n , l и m_l называют орбиталью. Таким образом, на s -подуровне — одна, на p -подуровне — три, на d -подуровне — пять, на f -подуровне — семь орбиталей.

Поскольку на любом уровне n общее число орбиталей равно n^2 , то первый уровень ($n = 1$) содержит только одну орбиталь — $1s$, второй ($n = 2$) — четыре орбитали: одну $2s$ и три $2p$, обозначаемые $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$; третий ($n = 3$) — девять орбиталей: одну $3s$, три $3p$, пять $3d$ и т.д.

Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный момент импульса и магнитный момент электрона. Это число принимает только два возможных значения: $m_s = +1/2$; $-1/2$. Схематично электрон с положительным спином обозначают стрелкой, направленной вверх (\uparrow), а с отрицательным значением — стрелкой, направленной вниз (\downarrow).

Число состояний электрона в поле центральных сил ядра атома определяется четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и m_s .

1.1.2. Электронные конфигурации атомов (электронные формулы)

Принцип заполнения орбиталей. Согласно принципу В. Паули, в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел n , l , m_l , m_s . Число электронов на данном энергетическом уровне $N = n^2$.

Правило В.М. Клечковского. В многоэлектронных атомах электроны размещаются в околоядерном пространстве в порядке последовательного повышения энергии. Энергия атомных орбиталей возрастает в порядке увеличения суммы $(n + l)$, а при одинаковом значении этой суммы — в порядке последовательного увеличения главного квантового числа n .

Расположив орбитали в порядке их заполнения в соответствии с правилом Клечковского, получим последовательность заполнения орбиталей электронами: $1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d \dots$

Правило Хунда (Гунда). В одном и том же подуровне электроны располагаются таким образом, чтобы сумма значений спинов была максимальной.

Распределение электронов в зависимости от значений n , l , m_l и m_s показано в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Распределение электронов по атомным орбиталям

n	l	m_l	m_s	Состояние электрона	Число электронов	
					на подуровне	на уровне
1	0	0	$\pm 1/2$	$1s$	2	2
2	0	0	$\pm 1/2$	$2s$	2	8
	1	-1, 0, +1		$2p$	6	
3	0	0	$\pm 1/2$	$3s$	2	18
	1	-1, 0, +1		$3p$	6	
	2	-2, -1, 0, +1, +2		$3d$	10	
4	0	0	$\pm 1/2$	$4s$	2	32
	1	-1, 0, +1		$4p$	6	
	2	-2, -1, 0, +1, +2		$4d$	10	
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3		$4f$	14	

Различают полные и сокращенные электронные формулы, отражающие порядок заполнения электронами уровней и подуровней в атоме. Полная электронная формула записывается в соответствии с формулой Клечковского. Например, полная электронная формула атома Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Так как у атомов последующих элементов электронная формула повторяет конфигурацию предыдущего атома, отличаясь только одним дополнительным электроном, можно записать сокращенную электронную формулу, в которой не указывают полностью заполненные электронные уровни. В сокращенной электронной формуле указывают только электроны внешнего энергетического уровня — **валентного уровня**. Такие электроны называют валентными. Например, сокращенная электронная формула атома Cl: $3s^2 3p^5$. Графическая схема заполнения валентного уровня: $\boxed{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow}$.



В сокращенной электронной формуле p -элементов, принадлежащих длинным периодам, не указывают полностью заполненный d -подуровень предыдущего уровня. Например, полная электронная формула атома Ge: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$, его сокращенная электронная формула: $4s^2 4p^2$.

Все элементы таблицы Д.И. Менделеева по заполняемым подуровням делятся на четыре семейства: s -, p -, d -, f -семейство. Для каждого семейства можно записать общую сокращенную электронную формулу.

Для элементов *s*-семейства: $ns^{1 \rightarrow 2}$.

Для элементов *p*-семейства: $ns^2 np^{1 \rightarrow 6}$.

Для элементов *d*-семейства: $ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$.

Для элементов *f*-семейства: $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1-14}$.

В краткой записи полной электронной формулы атомов для обозначения внутренних полностью заполненных электронных слоев, лежащих под валентной оболочкой, часто используют символ инертного газа. Например, полные электронные формулы атомов Ba: (Xe) $2s^2$; Cl: (Ne) $3s^2 3p^5$; Br: (Ar) $4s^2 3d^{10} 4p^5$. При этом после символа полностью заполненных оболочек инертного газа нужно указывать все подуровни валентных оболочек, включая и полностью заполненные.

1.2. Периодический закон Д.И. Менделеева

Свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Периодические изменения свойств химических элементов обусловлены закономерным повторением электронной конфигурации атомов с последовательным увеличением заряда ядра.

Графическим изображением периодического закона является таблица периодической системы элементов. Формы такого изображения различны. Их известно более 500, но наиболее широко используются три: 1) короткая, 8-клеточная; 2) полудлинная, 18-клеточная; 3) длиннопериодная, 32-клеточная.

Принципиальный подход к построению таблиц единый — элементы располагаются в порядке возрастания заряда ядер их атомов.

Наиболее распространенная – короткая форма таблицы Д.И. Менделеева включает семь горизонтальных рядов — **периодов**: один очень короткий (водород и гелий), два коротких по 8 элементов каждый, два длинных периода по 18 элементов каждый, один длинный из 32 элементов и один незаконченный.

Начало каждого периода сопровождается образованием нового электронного слоя. Период (кроме первого) начинается щелочным металлом (краткая электронная формула ns^1) и заканчивается благородным газом ($ns^2 np^6$).

Восемь вертикальных столбцов называют **группами химических элементов**. Элементы, входящие в одну группу (главная — А-подгруппа, побочная — В-подгруппа), обладают аналогией структур внешнего или, соответственно, внешнего и предвнешнего квантовых уровней.

В главных подгруппах (А) находятся элементы малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены на внешних *ns*- и *np*-подуровнях. Побочные подгруппы (В) состоят из элементов только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем *ns*-подуровне и предвнешнем $(n-1)d$ - или $(n-2)f$ -подуровне. Химические свойства элементов побочных подгрупп как внутри периода, так и внутри группы меняются в значительно меньшей степени, чем у элементов главных подгрупп.

1.2.1. Взаимосвязь электронных формул элементов с их свойствами и положением в таблице Д.И. Менделеева

По сокращенной электронной формуле атома элемента можно определить:

1. **Период**, к которому принадлежит элемент: номер периода совпадает с максимальным значением главного квантового числа.

2. **Семейство** элемента: по заполняемому подуровню элемент может быть отнесен к *s*-, *p*-, *d*- или *f*-семейству.

3. **Подгруппу**: *s*- и *p*-элементы расположены в главных подгруппах (А); *d*- и *f*-элементы — в побочных (В).

4. **Номер группы**: определяется числом валентных электронов. Валентными считаются электроны *s*- и *p*-подуровней наружного уровня, а также *d*-подуровня предыдущего и *f*-подуровня второго снаружи уровня, если таковые существуют.

Для элементов *s*- и *p*-семейства номер группы равен суммарному количеству *s*- и *p*-электронов.

Для *d*-элементов номер группы определяется следующим образом: если на *d*-подуровне находится от 1 до 5 электронов, номер группы равен сумме *s*- и *d*-электронов. Если на *d*-подуровне — 6, 7 или 8 электронов, такой элемент принадлежит VIII группе; если число электронов 9 — I группе, если 10 — II группе.

Все *f*-элементы относятся к III группе побочной подгруппе.

5. **Металлические и неметаллические свойства**. Металлические свойства рассматриваются как способность атомов элемента легко отдавать электроны (восстановительные свойства), а неметаллические — присоединять электроны (окислительные свойства). Как правило, элементы, в атомах которых на внешнем энергетическом уровне находятся 1–3 электрона, обладают металлическими свойствами: высокой электро- и теплопроводностью, металлическим блеском, ковкостью, гибкостью и тягучестью. Если количество электронов на внешнем энергетическом уровне более трех, элементы проявляют неметаллические свойства.

Поэтому все *s*-элементы (за исключением водорода и гелия), *d*- и *f*-элементы относят к металлам, *p*-элементы — к металлам и неметаллам, которые условно делятся диагональю, проведенной от бора к астату. Элементы, лежащие выше и правее диагонали, проявляют неметаллические свойства, элементы, находящиеся ниже и левее диагонали — металлические. Все элементы, лежащие на диагонали, обладают двойственными свойствами с преобладанием либо металлических, либо неметаллических свойств в зависимости от номера периода, к которому относится данный элемент.

6. **Степень окисления (СО) элемента**. Степень окисления — это электрический заряд (в единицах заряда электрона), который получил бы данный атом, если бы каждая общая пара электронов, связывающая его с другими атомами, полностью переместилась к более электроотрицательному атому. Иными словами, это условный заряд атома в электронейтральной

молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит только из ионов. Очевидно, что для простых веществ степень окисления равна нулю. Постоянную (положительную) степень окисления, равную номеру группы, проявляют в соединениях следующие элементы: *s*-элементы подгрупп IA (кроме водорода) и IIA, *p*-элементы В и Al (IIIA), *d*-элементы подгрупп IIB (кроме Hg) и IIIB, стоящие в начале и в конце ряда из 10 *d*-элементов в каждом периоде. Постоянную отрицательную $CO = -1$ проявляет в соединениях наиболее электроотрицательный из всех элементов — фтор. Все остальные элементы имеют переменную степень окисления.

Высшая степень окисления (ВСО) элементов всегда положительна (см. таблицу 1.3) и равна номеру группы. **Исключение составляют:** элементы подгруппы меди ($ВСО = +3$, т.е. больше номера группы); фтор, который в соединениях проявляет единственно возможную $CO = -1$, т.е. меньше номера группы; кислород, имеющий $CO = +1, +2$ только в соединениях со фтором, т.е. его $ВСО = +2$ меньше номера группы; *d*-элементы VIII группы, имеющие $ВСО$ меньше, чем номер группы, за исключением рутения и осмия, для которых $ВСО = +8$; гелий и неон — не образуют соединений с другими элементами.

Таблица 1.3 Степени окисления элементов (Э), общие формулы оксидов, гидроксидов и водородных соединений в зависимости от номера группы периодической системы элементов

Номер группы	I	II	III	IV	V	VI	VII
ВСО	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Оксид в ВСО	Э ₂ O	ЭO	Э ₂ O ₃	ЭO ₂	Э ₂ O ₅	ЭO ₃	Э ₂ O ₇
Гидроксид в ВСО	ЭОН	Э(OH) ₂	Э(OH) ₃ Н ₃ ЭO ₃	Н ₂ ЭO ₄	НЭO ₃ Н ₃ ЭO ₄	Н ₂ ЭO ₄	НЭO ₄
НСО				-4	-3	-2	-1
Формула соединения с водородом	ЭН ⁻	ЭН ₂ ⁻	ЭН ₃ ⁻	ЭН ₄ ⁺	ЭН ₃ ⁺	Н ₂ Э	НЭ

Низшая степень окисления (НСО) — бывает либо положительной, либо отрицательной, либо понятие НСО отсутствует, если степень окисления данного элемента постоянна.

Отрицательной НСО бывает только у *p*-элементов неметаллов и определяется по формуле: $НСО = N_{\text{группы}} - 8$.

Например: $3s^23p^4$, VI группа, неметалл. $НСО = 6 - 8 = -2$.

Металлы не образуют соединений, в которых они проявляли бы отрицательную степень окисления. НСО для *d*- и *f*-элементов определяется числом валентных электронов на самом внешнем уровне, т.е. количеством *s*-электронов. Таким образом, для *d*- и *f*-элементов $НСО = +2$. Для тех *d*-элементов, у которых количество электронов на *d*-подуровне равно 4 или 9,

возможен, так называемый, «провал» электрона, т.е. образование электронной структуры: $ns^2(n-1)d^9 \rightleftharpoons ns^1(n-1)d^{10}$. Для таких элементов возможно значение $НСО = +1$.

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов: оксиды и гидроксиды неметаллов проявляют в основном кислотные свойства; оксиды и гидроксиды металлов в $СО = +1, +2$ проявляют, как правило, основные свойства, в $СО = +3, +4$ — амфотерные, в высоких степенях окисления (+5, +6, +7) — кислотные свойства.

По краткой электронной формуле можно дать общую характеристику физико-химических свойств данного элемента и образуемых им соединений (таблица 1.4).

Таблица 1.4 Схема характеристики элемента по краткой электронной формуле

Характеристика \ Электронная формула	$3s^23p^5$ (Cl)	$4s^23d^5$ (Mn)
Период	третий	четвертый
Семейство	<i>s</i> -семейство	<i>d</i> -семейство
Подгруппа	главная	побочная
Номер группы	VII	VII
Металлические и неметаллические свойства	неметалл	металл
Высшая степень окисления (ВСО)	+7	+7
Оксид в ВСО и его кислотно-основные свойства	Cl_2O_7 – кислотный	Mn_2O_7 – кислотный
Гидроксид в ВСО	$HClO_4$ – кислота	$HMnO_4$ – кислота
Низшая степень окисления (НСО)	-1	+2
Оксид в НСО и его кислотно-основные свойства	не образует	MnO – основной
Гидроксид в НСО	не образует	$Mn(OH)_2$ – основание
Соединение с водородом в НСО	HCl	не образует

Сходство этих элементов заключается в том, что у них одинаковое число валентных электронов, различие — в порядке расположения валентных электронов по уровням.

1.2.2. Периодические свойства элементов

С увеличением номера периода в одной и той же подгруппе атомные радиусы, как правило, возрастают в связи с увеличением числа электронных

оболочек, за исключением d -элементов V и VI периодов, радиусы которых из-за так называемого лантаноидного сжатия практически одинаковы.

Радиусы катионов меньше, а радиусы анионов больше радиусов соответствующих атомов.

Энергия (потенциал) ионизации $E_{и}$, кДж/моль — энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома, т.е. энергия процесса $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$. Чем меньше энергия ионизации, тем более типичные металлические свойства проявляет элемент. И, соответственно, с увеличением энергии ионизации усиливаются неметаллические свойства элементов.

Сродство к электрону, $E_{ср}$, кДж/моль — характеризует способность атома образовывать отрицательные ионы, численно определяется энергией, которая выделяется при присоединении электрона к электронейтральному атому, т.е. в процессе $\text{Э} + \bar{e} \rightarrow \text{Э}^-$.

Электроотрицательность, ЭО характеризует способность атомов притягивать к себе валентные электроны. Величина электроотрицательности может быть выражена различными способами. Например, по Малликену $\text{ЭО} = \frac{E_{и} + E_{ср}}{2}$. По Л. Полингу за эталон сравнения принята электроотрицательность лития, равная 1, для фтора ЭО = 4, так что во втором периоде ЭО увеличивается на 0,5 при переходе к каждому последующему элементу.

На величины $E_{и}$, $E_{ср}$ и ЭО наибольшее влияние оказывают три фактора:

1. заряд ядра $Z_{я} = N_{эл}$;
2. количество электронов, экранирующих ядро и потому снижающих его эффективный (т.е. реально действующий) заряд для рассматриваемого валентного электрона;
3. атомный радиус r_a .

По закону Кулона $E_{и} = \frac{q_e \cdot Z_{эф}}{r_a}$, где q_e — заряд электрона; $Z_{эф} = (Z_{я} - N_{экр})$ —

эффективный заряд, действующий на данный электрон. Отсюда следует, что величина $E_{и}$ тем больше, чем больше $Z_{эф}$ и меньше r_a . Величины $E_{ср}$ и ЭО аналогично зависят от этих факторов.

Как правило, энергия ионизации атомов элементов внутри одной подгруппы уменьшается при возрастании порядкового номера элемента, т.к. увеличивается атомный радиус. В пределах одного периода энергия ионизации увеличивается с ростом порядкового номера элемента, что обусловлено уменьшением атомного радиуса. Легче всего электрон отрывается от атомов элементов, расположенных в начале периода (Li, Na, K), труднее всего — от атомов последних элементов периода: He, Ne, Ar.

Поэтому можно сказать, что в подгруппах сверху вниз происходит усиление металлических свойств элементов. В периодах слева направо металлические свойства элементов ослабевают, соответственно усиливаются их неметаллические свойства.

1.3. Химическая связь

Химическая связь — явление взаимодействия атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков, которое сопровождается уменьшением общей (кинетической и потенциальной) энергии системы (молекула, комплекс, кристалл и т.п.).

Энергия химической связи определяется работой, необходимой для разрушения связи, или выигрышем энергии при образовании вещества из отдельных атомов.

К **геометрическим характеристикам** относят длину химической связи, углы между связями в молекулах, комплексах, кристаллах и т.п. Под длиной химической связи понимают расстояние между центрами ядер атомов в молекуле (кристалле), когда силы притяжения уравновешены силами отталкивания и энергия системы минимальна.

К основным типам связей относят ковалентную (полярную и неполярную), ионную и металлическую связи. Рассматривают силы межмолекулярного взаимодействия (вандерваальсовы силы), водородную связь.

Ковалентная связь образована путем обобществления пары электронов, принадлежащих двум атомам и имеющих антипараллельные спины. Ковалентную связь между одинаковыми атомами называют **атомной** или **гомеополярной** (например, в H_2 , N_2). Молекулы, образованные на основе таких связей, называют **неполярными** или **гомеополярными**.

Химическая связь характеризуется определенной **пространственной направленностью**. Двухатомные молекулы всегда линейны, трехатомные типа AB_2 могут иметь линейное строение (CO_2) или угловое (H_2O , H_2S , SO_2). Между взаимодействующими атомами, различающимися по электроотрицательности, возникают **полярные связи**. Мерой полярности молекулы является **электрический момент диполя μ** , который является векторной величиной и представляет собою произведение заряда δ на длину диполя l : $\mu = l \cdot \delta$. Направление электрического диполя условно принимают от отрицательного к положительному полюсу диполя.

Ионная связь может быть рассмотрена как предельный случай полярной ковалентной связи. Химическую связь квалифицируют как ионную, если разность $\Delta ЭО$ элементов > 2 , чисто ковалентную, если $\Delta ЭО = 0 \dots 0,4$ и ковалентную с частично ионным характером, если $\Delta ЭО$ находится в пределах $0,4 \dots 2,0$. Эта связь при плотной упаковке атомов и молекул приводит к образованию механически прочных и тугоплавких веществ.

Металлическая связь — особый тип химической связи, когда валентные электроны полностью делокализованы и заполняют междоузлия кристаллической решетки, образуя "электронный газ". Наличие свободных электронов обуславливает отличительные свойства металлов: высокую электро- и теплопроводность, ковкость, пластичность, высокую отражательную способность по отношению к свету.

Связь Ван-дер-Ваальса возникает между молекулами с ковалентными связями независимо от того, полярны молекулы или нет. Межмолекулярное

взаимодействие заключается в электростатическом притяжении частиц. Относительно слабые вандерваальсовы силы взаимодействия подразделяют на диполь-дипольное (ориентационное), индукционное и дисперсное взаимодействие за счет образования мгновенных диполей вследствие несовпадения центров тяжести зарядов электронных облаков и ядер атомов.

В результате их проявления соседние частицы испытывают взаимное притяжение, а энергия системы понижается. Этот эффект уменьшается обратно пропорционально шестой степени расстояния между взаимодействующими частицами. Это взаимодействие проявляется в молекулярных кристаллах, инертных газах. Именно межмолекулярные связи влияют на физические свойства веществ: температуру плавления, плотность, твердость, вязкость, летучесть и т.д.

Водородная связь занимает промежуточное место между донорно-акцепторным взаимодействием и вандерваальсовыми силами. Эта химическая связь образована положительно поляризованным атомом водорода молекулы А—Н или полярной группы —А—Н и электроотрицательным атомом В другой молекулы, или атомом А той же молекулы.

1.4. Классификация веществ по электрическим свойствам

Все материалы обладают способностью проводить электрический ток, но в разной степени. Параметр материала, который является мерой этой способности, называется удельной электрической проводимостью γ . В технической практике часто используется обратная этому параметру величина — удельное электрическое сопротивление ρ .

В соответствии с величиной удельной проводимости материалы можно расположить в такой последовательности:

1. сверхпроводники;
2. криопроводники;
3. металлы;
4. сплавы металлов;
5. электролиты;
6. полупроводники;
7. электроизоляционные материалы.

Удельная проводимость различных материалов изменяется в очень широком интервале: от 10^{20} См/м для сверхпроводников в сверхпроводящем состоянии до 10^{-22} См/м для лучших электроизоляционных материалов.

Различие между отдельными материалами заключается не только в значении удельной проводимости, но и в механизме электропроводности. Для многих материалов характерна электронная электропроводность, но в электролитах, большинстве электроизоляционных материалах, а также в некоторых полупроводниках проявляется ионная электропроводность. В жидких электроизоляционных материалах иногда имеет место особый механизм электропроводности, вызываемый движением коллоидных частиц. Во

многих случаях наблюдается одновременно два различных механизма электропроводности.

Различие между диэлектриками, полупроводниками и проводниками наиболее наглядно можно показать с помощью энергетических диаграмм зонной теории твердых тел (рис.1.2).

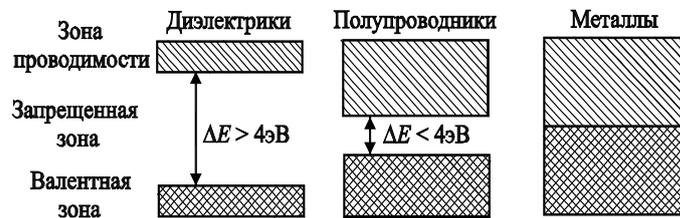


Рис.1.2 Схема заполнения энергетических зон

В атомах, находящихся в нормальном, невозбужденном состоянии электроны занимают энергетические уровни, энергия которых минимальна (валентные уровни). На уровнях, соответствующих более высоким значениям энергии, электроны могут находиться только после того, как атом подвергнется внешнему энергетическому воздействию, при этом атом находится в возбужденном состоянии. Стремясь прийти к устойчивому состоянию, атом излучает избыток энергии в момент возвращения электронов на уровни, при которых энергия атома минимальна.

При переходе газообразного вещества в жидкость, а затем образовании кристаллической решетки твердого тела все имеющиеся у данного типа атомов электронные уровни (как заполненные электронами, так и незаполненные) несколько смещаются вследствие действия соседних атомов друг на друга. Таким образом, из отдельных энергетических уровней уединенных атомов в твердом теле образуется целая полоса — зона энергетических уровней.

Диэлектрики (изоляторы) — материалы, у которых запрещенная зона настолько велика, что электронной электропроводности в обычных условиях не наблюдается. Для возбуждения электронов и перехода их из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия.

Полупроводники — вещества с более узкой запрещенной зоной, которая может быть преодолена за счет внешних энергетических воздействий. При отсутствии в полупроводнике свободных электронов (при нуле Кельвина) приложенная к нему разность потенциалов не вызовет тока. Если извне будет подведена энергия, достаточная для переброса электронов через запрещенную зону, то, став свободными, электроны смогут перемещаться под действием электрического поля, создавая электронную электропроводность полупроводника. В заполненной зоне, откуда ушел электрон, образуется «электронная дырка», а потому в полупроводнике начинается другое, «эстафетное», движение электронов, заполняющих образовавшуюся дырку, причем под воздействием электрического поля дырка будет двигаться в направлении поля как эквивалентный положительный заряд. С повышением температуры число свободных электронов в полупроводнике возрастает, а с понижением температуры до абсолютного нуля

убывает вплоть до нуля. Энергию, необходимую для перевода электрона в свободное состояние или для образования дырки, могут доставить не только тепловое движение, но и другие источники энергии, например, свет, электрические и магнитные поля, механические воздействия и т.д.

Проводники — материалы, у которых заполненная электронами зона вплотную прилегает к зоне свободных энергетических уровней или даже перекрывается ею. Вследствие этого электроны в металле свободны, так как они могут переходить с уровней заполненной зоны на незанятые уровни свободной зоны под влиянием слабых напряженностей приложенного к проводнику электрического поля.

1.5. Классификация веществ по магнитным свойствам

По магнитным свойствам материалы подразделяются на слабомагнитные и сильномагнитные. К слабомагнитным относятся диамагнетики и парамагнетики.

Диамагнетики — материалы, состоящие из атомов, суммарный магнитный момент для которых равен нулю, так как все магнитные моменты частиц скомпенсированы. Под действием внешнего магнитного поля орбитали электронов в диамагнетиках деформируются, вследствие чего в них индуцируется магнитный момент, ослабляющий внешнее магнитное поле. Поэтому в них магнитная индукция меньше, чем была бы при тех же условиях в вакууме, т.е. их относительная магнитная проницаемость меньше единицы ($\mu < 1$). Магнитная восприимчивость диамагнетиков отрицательна и по абсолютному значению очень мала ($\sim 10^{-5}$), она не зависит от температуры и напряженности магнитного поля. После снятия внешнего магнитного поля индуцированный магнитный момент диамагнетика, ослабляющий внешнее магнитное поле, исчезает. Диамагнитными являются все инертные газы, водород, большинство органических материалов, вода, некоторые металлы, например, Cu, Zn, Ag, Au, Be, Pb, Hg и полупроводники, например Se, Si, Ge, В.

Парамагнетики — состоят из атомов, имеющих в отсутствии внешнего магнитного поля неупорядоченные магнитные моменты. В таком состоянии они проявляют себя как немагнитные материалы. Под воздействием внешнего магнитного поля магнитные моменты атомов ориентируются по полю и усиливают его. Поэтому в них магнитная индукция всегда несколько больше, чем была бы при тех же условиях в вакууме, т.е. их магнитная восприимчивость всегда положительна ($\mu > 1$). Она имеет значение от 10^{-5} до 10^{-2} и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля, однако зависит от температуры: $\mu \sim \frac{1}{T}$. Это объясняется тем, что тепловое движение нарушает упорядоченность магнитных моментов в направлении внешнего магнитного поля. Относительная магнитная проницаемость парамагнетиков всегда больше единицы.

Следовательно, во внешнем магнитном поле парамагнетики слабо намагничиваются, однако без внешнего поля они немагнитные. К

парамагнетикам относятся некоторые металлы, например Al, Cr, Na, Mg, Ta, Pt, W, затем кислород и некоторые оксиды, например CoO, CuO, соли железа, кобальта, никеля.

Диамagnetики и парамагнетики имеют магнитную проницаемость, близкую к единице, и по магнитным свойствам нашли ограниченное применение в технике.

У **сильномагнитных материалов (ферромагнетиков)** $\mu \gg 1$ и зависит от напряженности магнитного поля. Ферромагнетики легко намагничиваются даже в слабых магнитных полях, причем намагниченность сохраняется и при исчезновении внешнего магнитного поля. К ним относятся железо, кобальт, никель, кадмий и их сплавы.

1.6. Взаимодействия между частицами в различных физических состояниях и свойства веществ

Вещества могут находиться в газообразном (г), жидком (ж) и твердом (т) состояниях. Существует особая разновидность газообразного состояния — плазма.

1.6.1. Газообразное состояние вещества

Достаточно разреженный газ, в котором молекулы движутся независимо, не испытывая притяжения друг к другу, называют условно идеальным газом. Идеальный газ есть теоретическая модель газа, в котором средняя кинетическая энергия частиц много больше средней потенциальной энергии их взаимодействия. Энергия идеального газа равна сумме энергий отдельных частиц, а давление на ограждающую газ стенку равно сумме импульсов, передаваемых частицами стенке в единицу времени.

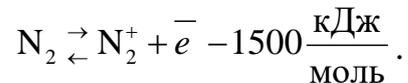
Состояние идеального газа описывается **уравнением Клапейрона-Менделеева**: $pV = nRT$, где p — давление; V — объем; n — число моль газа; R — универсальная газовая постоянная ($8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$); T — термодинамическая температура. Реальные газы хорошо описываются моделью идеального газа, если они достаточно разрежены.

У реальных газов наблюдаются отклонения от законов идеальных газов, которые увеличиваются при возрастании давления и понижении температуры. При этих условиях сокращаются межмолекулярные расстояния, возрастает суммарный объем молекул, увеличивается их вандерваальсово взаимодействие. Состояние реального газа подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

где слагаемое $\frac{an^2}{V^2}$ учитывает взаимное притяжение молекул; a и b — постоянные Ван-дер-Ваальса для данного газа (поправки, учитывающие межмолекулярные взаимодействия и изменение объема системы).

При очень высоких температурах (порядка 1000 К и выше) протекают качественные изменения в газовом состоянии: молекулы диссоциируют на атомы, атомы диссоциируют на катионы и электроны. Возникает новое состояние вещества — **плазма**. Плазма способна проводить электрический ток. Соответствующая химическая реакция получения плазмы для молекулы азота:



Различают слабоионизированную, или низкотемпературную плазму, и высокотемпературную плазму, которая полностью ионизирована. Плазму получают, нагревая газ в дуговых, высокочастотных или СВЧ разрядах. В химии применяют низкотемпературную плазму с температурой 2000–20000 К в диапазоне давлений 10^{-5} – 10^3 мПа. Такая плазма с огромной концентрацией энергии способствует протеканию эндотермических реакций, требующих затрат теплоты, а также фотохимических реакций.

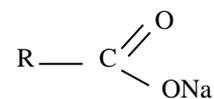
В плазменном состоянии находится основная часть веществ Вселенной, включая Солнце и звезды.

1.6.2. Жидкое состояние вещества

При повышении давления уменьшается расстояние между частицами газа, возрастает межмолекулярное взаимодействие. При некотором давлении и определенной температуре происходит конденсация газа в жидкость. В жидкости проявляются силы вандерваальсова взаимодействия. Скорости испарения и конденсации могут стать равными, и давление, при котором это имеет место, называется **давлением насыщенных паров**.

Жидкости, в отличие от газов, ограничены определенным объемом. Жидкости обладают такими свойствами, как текучесть и вязкость. Вязкость жидкости уменьшается при повышении температуры.

На поверхности жидкости силы межмолекулярного взаимодействия молекул не уравновешены. Вглубь жидкости направлена результирующая сила поверхностных сил. Площадь поверхности при этом сокращается, возникает **поверхностное натяжение**, которое можно уменьшить добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве ПАВ используют следующие вещества: мыла, имеющие общую формулу (натриевая соль карбоновых кислот); детергенты, синтетические моющие средства (СМС), состав некоторых выражают общей формулой $\text{R—SO}_2\text{ONa}$ (натриевые соли алкилсульфокислот).



Высокой степенью упорядоченности структуры обладают жидкие кристаллы, многие из которых являются органическими веществами. Они имеют упорядоченную структуру по всему объему, изменяя ее под воздействием электрических и магнитных полей, а также при механическом воздействии. Жидкие кристаллы используют для изготовления экранов дисплеев, микрокалькуляторов, измерительных приборов.

1.6.3. Твердые вещества

При понижении температуры кинетическая энергия жидких систем уменьшается. При определенной температуре молекулы вещества сохраняют способность только к колебательным движениям относительно среднего положения, что является особенностью твердого состояния системы. Твердые вещества могут находиться в аморфном или кристаллическом состоянии.

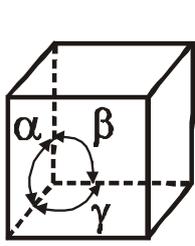
Аморфное состояние характеризуется отсутствием упорядоченной структуры. Свойством веществ в аморфном состоянии является **изотропность**, т.е. одинаковость свойств по всем направлениям (электрическая проводимость, механические характеристики), отсутствие определенной температуры плавления (расплавляются в температурном интервале). В аморфном состоянии находятся многие простые вещества (Se, Si, Ag), оксиды (SiO_2 , B_2O_3), сульфаты, карбонаты, уголь, глина, многие полимеры.

В **кристаллическом состоянии** частицы расположены строго упорядоченно, т.е. соблюдается дальний порядок. В таком состоянии частицы образуют трехмерную кристаллическую решетку.

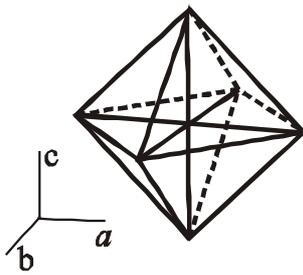
Основные характеристики кристаллов: энергия кристаллической решетки, постоянная кристаллической решетки, координационное число и температура плавления.

Энергия кристаллической решетки — это энергия, необходимая для разрушения 1 моль кристаллов, удаления частиц, входящих в узлы кристаллической решетки за пределы их взаимодействия, например, возгонка или сублимация вещества. **Постоянная кристаллической решетки** характеризует расстояние между центрами частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки. **Координационным числом** называют число частиц, непосредственно примыкающих к данной частице в кристалле. Чем больше координационное число, тем плотнее упаковка кристалла.

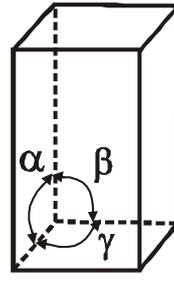
Все свойства симметрии кристалла выражает его **элементарная ячейка**, которая повторяется в структуре, образуя кристаллическую решетку. О. Бравэ показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток, отличающихся формами элементарных ячеек. Имеется семь основных типов (сингоний) ячеек многогранников — кристаллов. Объем и форму кристалла характеризуют параметры a , b , c и углы между характеристическими осями α , β , γ . Геометрические фигуры, отвечающие элементарным ячейкам, имеют следующие названия: кубическая, тетрагональная, ромбическая, гексагональная, тригональная, моноклинная и триклинная (рис.1.3).



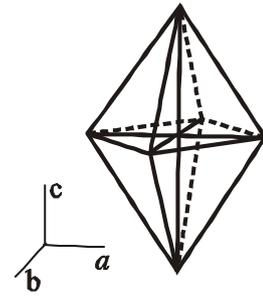
Куб



Октаэдр



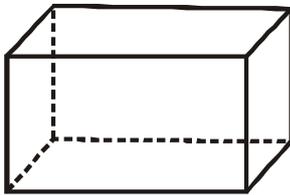
Призма



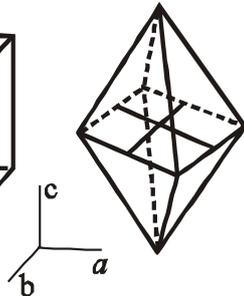
Бипирамида

I Кубическая
 $a = b = c$, все углы прямые
 (NaCl, CaF₂)

II Тетрагональная
 $a = b \neq c$, все углы прямые
 (SnO₂, CaWO₄)

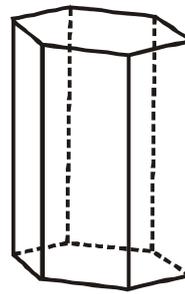


Призма

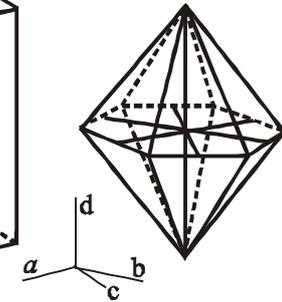


Бипирамида

III Ромбическая
 $a \neq b \neq c$,
 все углы прямые
 (MnSO₄·7H₂O)

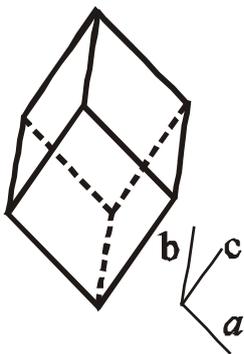


Призма

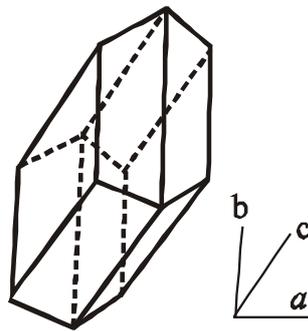


Бипирамида

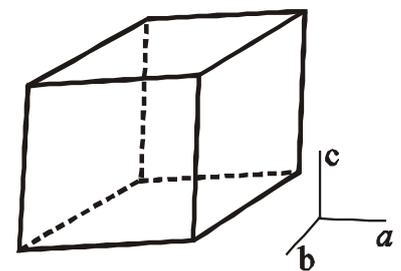
IV Гексагональная
 $a = b = c \neq d$, углы между осями a , b и c
 равны по 60°, углы между осью d и
 остальными осями равны по 90°
 (SiO₂, AgI)



V Тригональная
 $a = b = c$,
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



VI Моноклинная
 $a \neq b \neq c$, угол между осями a
 и b равен 90°, ось c с осями a
 и b образует непрямые углы
 (CaSO₄·2H₂O)



VII Триклинная
 $a \neq b \neq c$,
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
 (K₂Cr₂O₇, CuSO₄·5H₂O)

Рис.1.3 Кристаллографические системы (сингонии)

По природе химической связи кристаллы подразделяют на молекулярные, атомно-молекулярные, ионные и металлические.

В молекулярных кристаллах в узлах кристаллической решетки находятся молекулы. Такие кристаллы хрупки, имеют низкую температуру плавления и кипения, низкую твердость (конденсированные газы, органические вещества).

Атомную кристаллическую решетку имеют элементы-неметаллы или элементы с близкими значениями электроотрицательностей. В таких веществах реализуются неполярные ковалентные или малополярные связи.

Ионная кристаллическая решетка содержит в узлах катионы и анионы, каждый из которых окружен определенным числом ионов с другим знаком заряда. Разрушение ионной решетки требует большой затраты энергии. Ионные кристаллы хрупки, имеют высокие температуры плавления.

Металлы, как правило, кристаллизуются в плотноупакованных гексагональных или кубических гранецентрированных структурах.

1.6.4. Фазовые превращения. Параметры состояния

Любое вещество в зависимости от внешних условий (давления и температуры) может находиться в газообразном, жидком и твердом агрегатных состояниях, или фазах, а также одновременно находиться в двух или трех состояниях.

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое называется фазовым переходом или фазовым превращением.

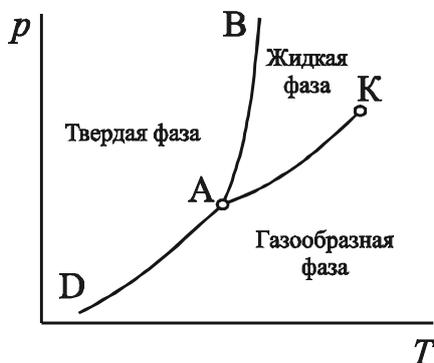


Рис.1.4 Фазовая диаграмма вещества

Кривые фазовых переходов можно изобразить в p - T -координатах (рис. 1.4), где АВ — кривая плавления; АК — кривая кипения (насыщения); АД — кривая сублимации.

Эти три кривые пересекаются в точке А, которая носит название **тройной точки**. В тройной точке при соответствующих значениях давления p_A и температуры t_A вещество существует одновременно в трех агрегатных состояниях. Для воды, например, $p_A = 0,00061$ МПа, $t_A = 0,01^\circ\text{C}$.

Вид и расположение кривых АВ, АК и АД зависят от природы вещества. Кривая насыщения АК в верхней точке заканчивается критической точкой К. Для других фазовых кривых таких предельных точек не обнаружено. Значения критических параметров, например, для воды $p_{кр} = 22,13$ МПа, $t_{кр} = 374,15^\circ\text{C}$.

Любая система ограничена физическими, т.е. естественными границами. Иногда системы условно ограничивают воображаемыми поверхностями. Остальная часть пространства образует **внешнюю** (окружающую) **среду**. Фаза — это часть системы, однородная во всех точках по химическому составу и свойствам, отделенная от других частей видимой поверхностью раздела.

Гомогенные (однофазные) системы однородны и состоят из одной фазы, **гетерогенные** (многофазные) — из двух и более фаз.

Параметры состояния, поддающиеся непосредственному измерению, принято считать основными. К ним относятся термодинамическая температура T , давление p , объем V .

Температура характеризует степень нагретости тел и является мерой интенсивности теплового движения атомов и молекул, т.е. мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул.

Существуют эмпирические (экспериментальные) и расчетные температурные шкалы. Простейшей эмпирической температурной шкалой является шкала Цельсия, имеющая две опорные (реперные) точки — плавления льда и кипения воды. В этой шкале температур за нуль принята точка таяния льда при давлении 760 мм рт. ст. Шкала Кельвина является расчетной и имеет одну реперную точку — тройную точку воды, т.е. температуру, при которой жидкая, твердая и газообразная фазы находятся в равновесии. В тройной точке температура по шкале Кельвина равна 273,16 К, в градусах Цельсия 0,01°C.

Соотношение между величинами термодинамической температуры T и температуры t по шкале Цельсия: $T = t + 273,15$.

Давление — параметр состояния, характеризующий интенсивность сил, действующих в системе. В СИ технической единицей давления считают паскаль (Па). В газовых смесях давления отдельных компонентов выражают парциальными давлениями.

Парциальное давление (p_i) — это давление компонента газовой смеси, которое он оказывал бы, занимая один весь объем смеси и находясь при температуре смеси. По закону Дальтона общее давление смеси газов ($p_{см}$) равно сумме парциальных давлений компонентов смеси: $p_{см} = \sum_{i=1}^n p_i$, где n — число компонентов газовой смеси.

Объем в СИ измеряется в м³. Однако в химии допускается применение дм³ (л) и см³ (мл).

Плотность $\rho = \frac{m}{V}$ (m — масса вещества, кг; V — объем, м³). Плотность вещества растет с увеличением давления и, как правило, убывает с ростом температуры. Единица плотности в СИ: кг/м³, для растворов г/мл или г/см³.

2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Химическая термодинамика

Химическая термодинамика изучает превращения различных форм энергии при химических реакциях и устанавливает законы этих превращений. Каждое вещество, находящееся при определенной температуре T и давлении p , рассматривается как **термодинамическая система**. Для не изолированных от окружающей среды систем возможна передача энергии и массы через

поверхность раздела. Для изолированных систем обмен энергией и массой с окружающей средой невозможен.

Термодинамическая функция состояния — это величина, значение которой однозначно определяется для каждого состояния системы, независимо от способа его достижения. Изменение любой функции состояния не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Основными функциями химической термодинамики являются внутренняя энергия системы U ; энтальпия H ; энтропия S ; свободная энергия Гиббса G .

Каждая из функций состояния в зависимости от условий может принимать бесконечное множество значений. В справочниках приводят их значения для стандартного состояния при стандартной температуре. **Стандартным состоянием вещества** при данной температуре T называется его состояние в виде чистого вещества в точно указанном агрегатном состоянии при давлении 101,3 кПа (1 атм или 760 мм рт.ст.). В качестве **стандартной температуры** принимают 298,15 К (25°C). Для обозначения стандартного состояния символы величин снабжают верхним индексом $^{\circ}$, а температуру указывают нижним индексом, например, S_{298}° , ΔH_T° .

Внутренняя энергия системы U определяется внутренним состоянием системы и включает кинетическую и потенциальную энергию составляющих систему частиц (молекул, атомов, ионов). В нее не входят кинетическая энергия движущейся системы как целого и ее потенциальная энергия во внешнем поле. Измерить внутреннюю энергию системы невозможно, но можно измерить изменение внутренней энергии, например, в ходе химической реакции:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_1 — внутренняя энергия исходных веществ, U_2 — внутренняя энергия продуктов реакции. Если рассматривается химическое взаимодействие

$$\Delta U = \sum U_{\text{продуктов}} - \sum U_{\text{исход. веществ}} \quad (2.1)$$

Единица измерения ΔU — 1 кДж.

Закон сохранения энергии применительно к химическим процессам, в которых происходит теплопередача с учетом работы по изменению давления и объема, может быть представлен уравнением **первого закона (начала) термодинамики**: если система поглощает из внешней среды теплоту Q , то ее внутренняя энергия увеличивается на величину Q за вычетом энергии, расходуемой на работу A , совершаемую системой:

$$\Delta U = Q - A \quad (2.2)$$

В изохорном процессе ($V = \text{const}$) изменение внутренней энергии равно теплоте, поглощенной системой: $Q_V = \Delta U$, т.е. тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы.

При изменении параметров состояния процессы классифицируют на изобарные ($p = \text{const}$); изохорные ($V = \text{const}$); изотермические ($T = \text{const}$); изобарно-изотермические ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) и др.

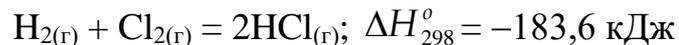
В химических процессах наиболее характерны условия $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, т.е. изобарно-изотермические условия.

Изобарные процессы ($p = \text{const}$) характеризует функция состояния, которая называется **энтальпией H системы** (от греч. entalpo — согреваю). Для реакций, протекающих в изобарных условиях ($p = \text{const}$), тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии: $Q_p = \Delta H$.

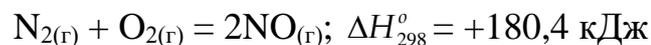
Эта функция состояния включает внутреннюю энергию и энергию, расходуемую на работу расширения против внешних сил:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (2.3)$$

Для **экзотермической реакции** (теплота выделяется системой, ее энергия снижается) $\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$.



Для **эндотермической реакции** (система поглощает теплоту, ее энергия повышается) $\Delta U > 0$ или $\Delta H > 0$.



Под **энтальпией образования** понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль сложного вещества из простых веществ. Энтальпия зависит от температуры, давления, агрегатного состояния вещества. Единица измерения — 1 кДж/моль. **Энтальпия образования простых веществ принята равной нулю.**

Энтальпия образования, измеренная в стандартных условиях, обозначается $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, ΔH_{298}° , $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ или ΔH° . Для многих веществ величина $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ занесена в таблицы.

Энтальпия образования вещества зависит от температуры, поэтому при температурах, отличных от стандартной, энтальпия образования простых веществ не равна нулю. Для реакции энтальпия сравнительно слабо зависит от температуры, поэтому можно считать $\Delta H_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ}$.

Химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакций ΔH или ΔU , называют **термохимическими уравнениями**. Например, термохимическое уравнение синтеза 1 моль воды имеет вид:



В термохимических уравнениях указывается также фазовое состояние и полиморфная модификация реагирующих и образующихся веществ: г — газовое, ж — жидкое, к — кристаллическое, т — твердое, р — растворенное.

В основе термохимических расчетов лежит **закон Гесса** (1841 г.): **энтальпия (тепловой эффект) химической реакции при T , $p = \text{const}$ зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.**

Закон Гесса позволяет относиться к термохимическим уравнениям как к алгебраическим: их можно складывать, вычитать, умножать или делить на

постоянное число, переносить с изменением знака члены из одной части уравнения в другую и т.д.

Из закона Гесса и общих свойств термодинамических функций вытекает, что энтальпия химической реакции $\Delta H_{\text{хр}}$ равна разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{хр}} = \sum n_i \cdot \Delta_f H_{\text{продуктов}} - \sum n_j \cdot \Delta_f H_{\text{исход. веществ}} \quad (2.4)$$

Энтропия S (от греч. entropia — поворот, превращение) есть функция состояния термодинамической системы, характеризующая направление протекания теплообмена между системой и внешней средой, а также направление протекания самопроизвольных процессов в изолированных системах. **В изолированных системах возможно самопроизвольное протекание таких процессов, для которых энтропия возрастает, $\Delta S > 0$, что является вторым законом термодинамики.** Энтропия является количественной мерой беспорядка в системе и возрастает при нагревании, плавлении и испарении вещества, при смешивании и расширении газов, растворении кристаллов, при распаде сложных молекул на простые, в реакциях, приводящих к увеличению числа частиц и, особенно, числа частиц газообразных веществ. Единицей измерения энтропии является $1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Согласно третьему началу термодинамики, **энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, при температуре 0 К равна нулю**, т.е. при абсолютном нуле достигается полная упорядоченность в идеальном кристалле.

Стандартная энтропия вещества при 298 К S_{298}° занесена в таблицы, где в отличие от стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ даны абсолютные значения энтропии. **Стандартная энтропия простых веществ не равна нулю.**

В обратимом изотермическом процессе

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (2.5)$$

Как и энтальпия, энтропия реакции слабо зависит от температуры, поэтому изменение энтропии в результате протекания реакции можно рассчитать по значениям стандартных энтропий веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta S_{\text{хр}} = \sum n_i \Delta S_{\text{продуктов}}^{\circ} - \sum n_j \Delta S_{\text{исход. веществ}}^{\circ} \quad (2.6)$$

Для изобарно-изотермических процессов энтальпийный и энтропийный факторы объединяются термодинамической функцией, называемой **энергией Гиббса ΔG_T** :

$$\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S \quad (2.7)$$

Стандартная энергия Гиббса образования веществ $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ занесена в таблицы. Для реакции, протекающей в стандартных условиях при $T = 298$ К, изменение энергии Гиббса можно также рассчитать по следствию из закона Гесса:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{продуктов}) - \sum n_j \Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{исход. веществ}) \quad (2.8)$$

Эта термодинамическая функция позволяет выразить условия термодинамического равновесия и условия самопроизвольного протекания процессов.

1) Если $\Delta G_T < 0$, то реакция имеет термодинамическую возможность протекать в прямом направлении (слева направо), т.е. равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов реакции. Правда, термодинамическая возможность ($\Delta G_T < 0$) не означает, что реакция протекает с заметной скоростью. Вследствие кинетических затруднений скорость такой реакции может оказаться бесконечно малой. В этом случае скорость реакции можно повысить, например, увеличением температуры, применением катализаторов.

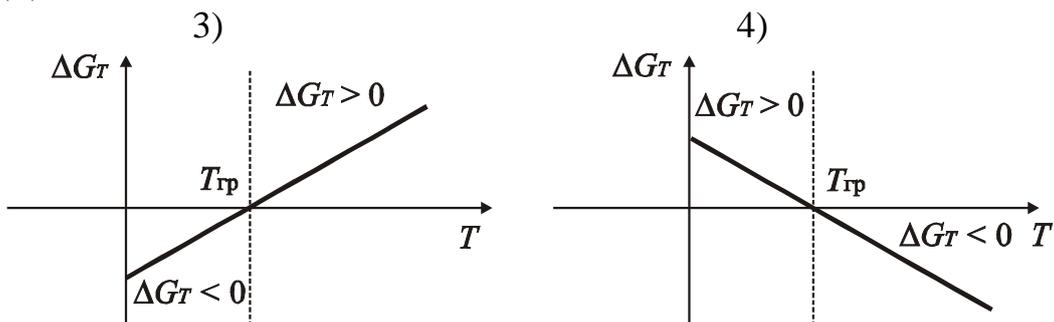
2) Условие $\Delta G_T > 0$ означает абсолютный термодинамический запрет на самопроизвольное протекание прямой реакции, возможно протекание обратной реакции (справа налево), т.е. равновесие сдвинуто в сторону образования исходных веществ. Обратите внимание на тот факт, что термодинамическая невозможность протекания реакции в данном направлении носит характер абсолютного запрета: никакие технические ухищрения не могут заставить такую реакцию протекать самопроизвольно при данной температуре!

3) Если $\Delta G_T = 0$, система находится в состоянии термодинамического равновесия. Чем более отрицательно значение ΔG , тем дальше система от состояния равновесия, тем более она реакционноспособна.

В общем случае температурный интервал, в котором реакция термодинамически возможна, зависит от сочетания знаков и величин ΔH и ΔS .

№	ΔH	ΔS	ΔG	Направление самопроизвольного протекания реакции
1	-	+	-	Протекает в прямом направлении при любой температуре
2	+	-	+	Термодинамически невозможна. Возможно протекание в обратном направлении
3	-	-	\pm	Протекает в прямом направлении при низких температурах
4	+	+	\pm	Протекает в прямом направлении при высоких температурах

При равновесии $\Delta G_T = 0$, следовательно, $T_{гр} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ — граничное значение температуры, при которой может наступить равновесие. Эту температуру рассчитывают только для третьего и четвертого вариантов, указанных в таблице. В этих случаях также можно воспользоваться графиками зависимости $\Delta G_T = f(T)$:

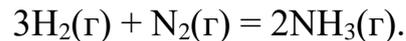


2.2. Химическая кинетика

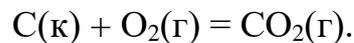
Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических реакций во времени и устанавливает взаимосвязь между составом, строением и реакционной способностью веществ.

Скорость химической реакции характеризует изменение количества реагирующего вещества за единицу времени в единице объема реакционного пространства.

Гомогенные реакции протекают в однофазной системе (газовых смесях или растворах), эти реакции идут **во всем объеме системы**:



Гетерогенные реакции протекают в системах, состоящих из двух или большего числа фаз, они идут **на границе раздела фаз**, где частицы реагирующих веществ могут соприкасаться друг с другом:



Средняя скорость гомогенной реакции измеряется отношением изменения количества вещества (моль) к промежутку времени, за которое это изменение произошло, и к объему системы:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau}, \quad (2.9)$$

где знак “+” относится к продукту реакции, количество которого возрастает ($\Delta n > 0$), а знак “-” — к исходному веществу ($\Delta n < 0$). Скорость реакции всегда положительная величина. В данной формуле $\Delta n = n_2 - n_1$, $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$, V — объем системы.

Истинная или мгновенная скорость реакции для изохорных условий ($V = \text{const}$) или для реакций в растворах, когда изменением объема можно пренебречь:

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} = \frac{dc}{d\tau}. \quad (2.10)$$

Размерность величины скорости гомогенной реакции $[v] = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для гетерогенных реакций скорость измеряют изменением количества реагирующего вещества за единицу времени, отнесенного к единице площади S поверхности раздела фаз:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau} \text{ и } v = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{d\tau}. \quad (2.11)$$

Скорость прямой одностадийной химической реакции (**при $T = \text{const}$**) пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам перед данными веществами в уравнении реакции, **что является выражением закона действующих масс (К. Гульдберг и П. Вааге, 1867 г.)**.

Для одностадийной реакции $aA + bB = cC + dD$ по закону действующих масс

$$v = kc_A^a c_B^b \quad (2.12)$$

Уравнение такого вида, устанавливающее зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, называется **кинетическим уравнением**. В кинетическое уравнение **включают** концентрации газообразных веществ и веществ в растворе и **не включают** концентрации веществ в твердой и жидкой фазах.

Принимая, что для газообразных веществ концентрация и парциальное давление связаны прямо пропорциональной зависимостью

$$p_i = c_i RT \quad (2.13)$$

кинетическое уравнение (2.12) для газообразных реагентов А и В можно записать через их парциальные давления в виде:

$$v = k p_A^a p_B^b \quad (2.14)$$

Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении называется **константой скорости**, он показывает, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях реагирующих веществ, равных $1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$. Константа скорости **не зависит** от концентрации реагирующих веществ, давления, но **зависит** от температуры, присутствия катализаторов, природы реагирующих веществ.

Показатель степени, с которым концентрация входит в кинетическое уравнение, называется **порядком реакции** по этому веществу.

Для элементарных процессов порядок реакции по данному веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции. Если уравнение реакции не определяет ее механизм, порядок реакции не зависит от стехиометрических коэффициентов.

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

2.3. Гомогенные реакции	2.4. Гетерогенные реакции
1. Природа реагирующих веществ 2. Концентрация 3. Давление (для газообразных веществ) 4. Температура 5. Присутствие катализатора	1 – 5 как и для гомогенных реакций 6. Площадь поверхности раздела фаз 7. Состояние поверхности раздела фаз (наличие защитных пленок)

Константы скорости и, соответственно, скорости всех элементарных и большинства сложных, многостадийных реакций быстро увеличиваются с ростом температуры. Точный вид температурной зависимости дает **уравнение**

Аррениуса (1889 г.):
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.15)$$

где k — константа скорости химической реакции;

A — предэкспоненциальный множитель, который зависит от частоты столкновений молекул при данной температуре ($\approx 10^{12} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$);

e — основание натурального логарифма;

R — молярная газовая постоянная ($R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$);

T — температура, К;

E_a — энергия активации, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

Существует более ограниченное по применимости правило, которое количественно оценивает влияние температуры на скорость реакции (**правило Вант-Гоффа**):

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} \quad (2.16)$$

где v_1 и v_2 — скорости реакций соответственно при температурах t_1 и t_2 ;

τ_1 и τ_2 — время протекания реакции при температурах t_1 и t_2 ;

γ — температурный коэффициент скорости реакции ($\gamma = 2 \div 4$), показывает, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на каждые 10° .

2.3. Химическое равновесие

Условием **химического равновесия** системы является равенство скоростей реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях. Для этого состояния системы $\Delta G_T = 0$.

Так как в состоянии химического равновесия протекают и прямая, и обратная реакции, такое равновесие называют динамическим или подвижным, т.е. его установление не означает прекращения реакции. Концентрации всех участников реакции остаются постоянными, называются равновесными и, как правило, обозначаются $[A]$, $[B]$ и т.д.

Различают **гомогенное равновесие** — реагенты находятся в одной фазе (газовой или жидкой) и **гетерогенное равновесие** — реагенты находятся в разных фазах.

Для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ кинетические уравнения для прямой и обратной реакций:

$$\vec{v} = \vec{k} c_A^a c_B^b$$

$$\vec{v} = \vec{k} c_C^c c_D^d$$

Так как в момент наступления равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, можно записать, обозначая равновесные концентрации как $[X]$:

$$\vec{v} = \vec{v}$$

$$\vec{k} [A]^a [B]^b = \vec{k} [C]^c [D]^d$$

Найдем отношение констант скорости прямой и обратной реакций:

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c \quad (2.16)$$

Это выражение является законом действующих масс для системы в состоянии химического равновесия. Величину K_c называют константой равновесия, выраженную через концентрации участников реакции. Эта термодинамическая величина не зависит от пути протекания процесса, но указывает направление процесса: если $K_c \rightarrow \infty$, то в реакционной смеси преобладают продукты реакции, следовательно, протекает преимущественно прямая реакция (равновесие смещено вправо). Если $K_c \rightarrow 0$, в реакционной смеси значительно больше исходных веществ, следовательно, протекает преимущественно обратная реакция (равновесие смещено влево).

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от концентраций веществ. Катализатор не влияет на величину константы равновесия, так как он в равной степени увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции.

Состояние химического равновесия сохраняется до тех пор, пока остаются неизменными термодинамические параметры, при которых оно установилось. При изменении условий (температуры, давления, концентраций участвующих в реакции веществ) скорости прямой и обратной реакций изменяются, как правило, неодинаково и равновесие нарушается. В результате в системе через некоторое время устанавливается состояние нового химического равновесия, которое характеризуется новыми равновесными концентрациями всех веществ.

Процесс перехода от одного равновесного состояния к другому называется **смещением химического равновесия**. Направление этого смещения подчиняется **принципу Ле-Шателье (1884 г.): если система, находящаяся в состоянии химического равновесия, подвергается внешнему воздействию, равновесие смещается таким образом, что данное воздействие уменьшается.**

Факторы, влияющие на химическое равновесие

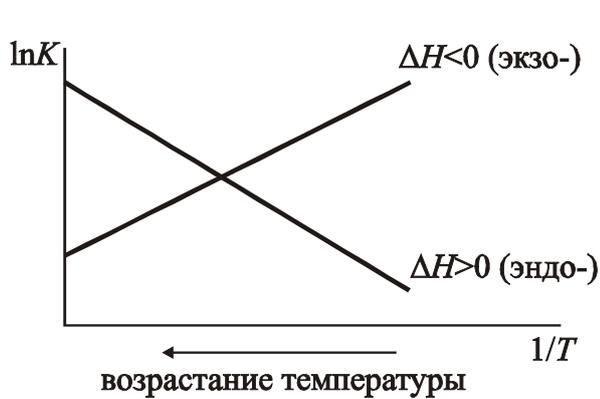
Изменение условий	Направление смещения равновесия
Температура – повышается – понижается	в сторону эндотермической реакции в сторону экзотермической реакции
Давление – повышается – понижается	в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема системы в сторону реакции, ведущей к увеличению объема системы
Концентрация – увеличивается – уменьшается	в сторону реакции, по которой вводимое вещество расходуется в сторону реакции, по которой выводимое вещество образуется
Катализаторы	равновесие не смещается

Константа равновесия однозначно связана с соответствующими термодинамическими функциями. Для газообразной системы связь между константой равновесия и изменением изобарного потенциала реакции ΔG_T выражается следующим уравнением:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p \quad (2.18)$$

или с учетом (2.7):

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p$$



Тогда: $\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$ — уравнение прямой линии в координатах $\ln K$ и $1/T$ (см. рисунок).

С ростом температуры для экзотермической реакции константа равновесия уменьшается, для эндотермической — увеличивается. С уменьшением температуры — наоборот.

3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Степень окисления (СО) — условный заряд атома или иона в соединении, вычисленный исходя из того, что алгебраическая сумма произведений чисел атомов на их степень окисления в нейтральной молекуле равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона. Степень окисления может быть отрицательной, положительной или иметь нулевое значение.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — реакции, в ходе которых реагирующие вещества или их составные части обмениваются электронами, при этом степени окисления элементов изменяются.

В соответствии с электронной теорией в каждой ОВР можно выделить два процесса: отдачу и присоединение электронов.

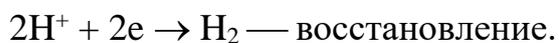
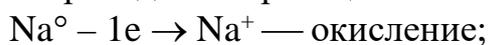
Окисление — процесс отдачи электронов, при этом степень окисления элемента повышается: $\text{Э}^0 - n\bar{e} \rightarrow \text{Э}^{n+}$

Восстановление — процесс присоединения электронов, при этом степень окисления элемента понижается: $\text{Э}^0 + n\bar{e} \rightarrow \text{Э}^{n-}$

Таким образом, ОВР представляет собой совокупность двух сопряженных процессов (полуреакций) — окисления и восстановления.



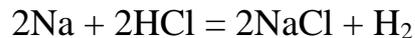
В приведенной реакции можно выделить такие полуреакции:



Восстановителями (Red) называются частицы или вещества, отдающие электроны, при этом степень окисления восстановителя повышается, он окисляется.

Окислителями (Ох) называются частицы или вещества, принимающие электроны, при этом степень окисления окислителя понижается, он восстанавливается.

В реакции



степень окисления натрия повышается от 0 до +1, следовательно, в ходе реакции он окисляется и является восстановителем. У водорода степень окисления понижается от +1 до 0, следовательно, он восстанавливается и является окислителем. В процессе реакции происходит передача электронов от натрия (Red) к водороду (Ox).

Окислительно-восстановительная (ОВ) система (окислительно-восстановительная пара) образована частицами, участвующими в полуреакциях. В ОВ-системе различают **окисленную (ox)** и **восстановленную (red)** формы. Частицы, образовавшиеся в результате присоединения электронов (восстановления), называются восстановленной формой; частицы, образовавшиеся в результате отдачи электронов (окисления), называются окисленной формой. При записи ОВ-систем принято сначала указывать окисленную, а потом восстановленную форму: **ox/red**.

Например: Na^+/Na ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $2\text{H}^+/\text{H}_2$.

3.1. Окислительно-восстановительные свойства элементов

Способность частиц принимать или отдавать электроны, т.е. проявлять окислительные или восстановительные свойства, зависит от природы и степени окисления элементов, входящих в их состав, что, в конечном счете, определяется их электронной структурой.

Частицы, в составе которых элементы находятся в высшей степени окисления (BCO), проявляют только окислительные свойства (например, H^+ , Na^+ , MnO_4^- , SO_4^{2-}).

Элементы в низшей степени окисления (НСО) проявляют только восстановительные свойства (например, Cl^- , S^{2-} , все металлы в свободном состоянии — Me^0).

Элементы в промежуточной степени окисления проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства (например, Cl_2 , H_2 , Fe^{2+} , MnO_2).

3.1.1. Метод электронного баланса

В соответствии с законом сохранения электрического заряда должен соблюдаться электронный баланс: количество электронов, отданных восстановителем, должно быть равно количеству электронов, принятых окислителем. Метод электронного баланса используют для подбора коэффициентов в уравнении химической реакции.

Для химической реакции

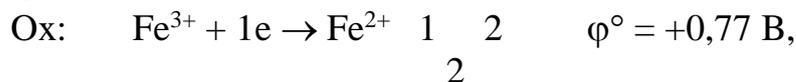


Для реакции: $\text{FeCl}_3 + \text{KI} = \dots\dots$

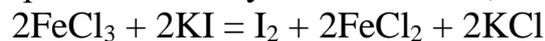
определим все потенциальные окислители и восстановители:

Fe^{3+} (промежуточная СО)	Ox $\xrightarrow{+\bar{e}}$ Fe^{2+} ,	$\varphi^\circ = +0,77 \text{ В.}$
	Red $\xrightarrow{-3\bar{e}}$ $(\text{FeO}_4)^{2-}$	$\varphi^\circ = +1,9 \text{ В.}$
K^+ (BCO)	Ox $\xrightarrow{+\bar{e}}$ K	$\varphi^\circ = -2,92 \text{ В}$
I^- (НСО)	Red $\xrightarrow{-\bar{e}}$ I°	$\varphi^\circ = +0,54 \text{ В}$
Cl^- (НСО)	Red $\xrightarrow{-\bar{e}}$ Cl°	$\varphi^\circ = +1,36 \text{ В.}$

Самым активным окислителем будет тот, у которого ОВ-потенциал наибольший, самый активный восстановитель имеет наименьший ОВ-потенциал.



При записи продуктов восстановления окислителя связываем ион железа с кислотным остатком, не принимавшим участие в ОВР, т.е. получаем хлорид железа:



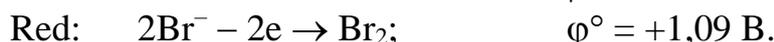
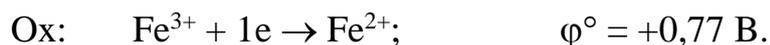
Электродвижущая сила (ЭДС) окислительно-восстановительной реакции реакции равна:

$$E^\circ = \varphi_{\text{Ox}}^\circ - \varphi_{\text{Red}}^\circ \quad (3.1)$$

$$E^\circ = 0,77 - 0,54 = +0,23 \text{ В.}$$

Окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно, если $\varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}}$ или $E = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}} > 0$.

В реакции: $\text{FeCl}_3 + \text{KBr} = \dots\dots\dots$



$E^\circ = \varphi_{\text{Ox}}^\circ - \varphi_{\text{Red}}^\circ = 0,77 - 1,09 = -0,32 \text{ В}$ — при стандартных условиях данная реакция не будет протекать в прямом направлении, возможно ее протекание в обратном направлении.

3.3. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста

Электродные потенциалы не являются неизменными. Их величина зависит от температуры, заряда ионов, природы растворителя, рН среды, от соотношения концентраций (точнее от активностей) окисленной и восстановленной форм вещества. Понятие активности a используется для описания свойств реальных растворов и связано с молярной концентрацией C через коэффициент активности γ : $a = \gamma C$. Для разбавленных растворов $\gamma \rightarrow 1$ и $a \rightarrow C$. Зависимость

значения электродного потенциала от концентраций окисленной и восстановленной форм и температуры описывается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^x}{[\text{red}]^y} \quad (3.2)$$

или, переходя к десятичным логарифмам, получаем

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{ox}]^x}{[\text{red}]^y} \quad (3.3)$$

где φ° — стандартный электродный потенциал процесса, В; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К; n — число молей электронов, участвующих в процессе; F — постоянная Фарадея; $[\text{ox}]$ и $[\text{red}]$ — концентрации окисленной и восстановленной форм, моль/л; x и y — стехиометрические коэффициенты в уравнениях полуреакций окисления и восстановления.

После подстановки постоянных величин ($R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, $F = 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$) для $T = 298$ К уравнение принимает вид:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]^x}{[\text{red}]^y}. \quad (3.4)$$

Для металлического электрода ($\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}$) уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{Me}]} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n+}], \quad (3.5)$$

где $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ — стандартный электродный потенциал, В; $[\text{Me}^{n+}]$ — концентрация ионов Me^{n+} , моль/л.

Переходя к десятичным логарифмам, для температуры $T = 298$ К уравнение (3.5) можно записать в виде:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}], \quad (3.6)$$

Для водородного электрода ($2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2^{\circ}$) уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{\bar{p}_{\text{H}_2}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{\bar{p}_{\text{H}_2}}, \quad (3.7)$$

где \bar{p}_{H_2} — относительное парциальное давление водорода. В соответствии с выражением $\bar{p}_i = p_i \frac{\text{Па}}{10^5 \cdot \text{Па}}$ относительное давление безразмерно, поэтому отсутствие единицы измерения у параметра, обозначаемого буквой \bar{p} в данной главе, будет означать, что давление относительное.

С учетом того, что $\lg [\text{H}^+] = -\text{pH}$ (водородный показатель), после подстановки постоянных для температуры $T = 298$ К уравнение (3.7) имеет вид:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (3.8)$$

Для кислородного электрода ($O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$) уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi_{O_2/H_2O} = \varphi_{O_2/H_2O}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{\bar{p}_{O_2} \cdot [H^+]^4}{[H_2O]^2} \quad (3.9)$$

После подстановки постоянных для температуры $T = 298 \text{ K}$ и перехода к десятичным логарифмам уравнение (3.9) принимает вид:

$$\varphi_{O_2/H_2O} = 1,23 + 0,01471 \lg \bar{p}_{O_2} - 0,059 \text{pH} . \quad (3.10)$$

4. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Химическими источниками тока (ХИТ) называются электрохимические устройства, в основе работы которых лежат окислительно-восстановительные превращения химической энергии в электрическую. К ним относятся гальванические элементы (ГЭ), аккумуляторы (А), топливные элементы (ТЭ). Во всех видах ХИТ используются электролиты — водные, неводные, твердые. Последние должны обладать высокой ионной проводимостью, малой коррозионной активностью, устойчивостью при работе и хранении.

К достоинствам современных ХИТ относятся достаточно высокие КПД (до 0,8) и удельная мощность, что позволяет им конкурировать с другими видами источников энергии. ХИТ отличаются простотой конструкции, экологической чистотой, бесшумностью, возможностью использования в космосе и под водой, в переносных установках и на транспорте. Основным их недостатком является ограниченный срок службы.

4.1. Гальванические элементы

Устройства, в которых энергия химической реакции превращается в энергию электрического поля, называют гальваническими элементами (ГЭ).

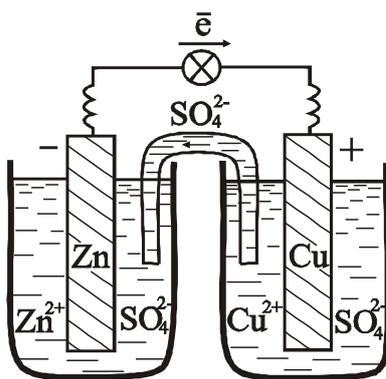


Рис. 4.1 Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

Примером может быть гальванический элемент Даниэля-Якоби (рис. 4.1). Он состоит из цинковой пластинки, погруженной в раствор сульфата цинка, и медной пластинки, погруженной в раствор сульфата меди. Оба электрода соединяют металлическим проводником (электронная проводимость). В результате электрической проводимости растворов электролитов (ионная проводимость) получается замкнутая электрическая цепь. Электроны перемещаются от металла с меньшим значением электродного

потенциала $\varphi_{Me^{n+}/Me}^{\circ}$ к металлу с большим значением электродного потенциала через внешний участок цепи, а в растворе электролитов катионы двигаются к металлическому электроду и разряжаются под действием имеющих на нем

электронов. Результатом этого процесса является возникновение во внешней цепи электрического тока.

Электрод с более низким значением электродного потенциала называется **анодом (А)**, на нем протекают процессы окисления материала анода:



Электрод с более высоким значением электродного потенциала называется **катодом (К)**, на нем протекают процессы восстановления катионов из раствора электролита:



Электродвижущая сила $E_{ГЭ}$ гальванического элемента равна разности электродных потенциалов катода и анода:

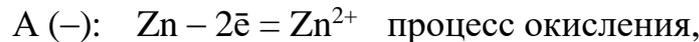
$$E_{ГЭ} = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} \quad (4.1)$$

В гальваническом элементе Даниэля-Якоби

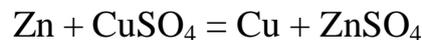


при стандартных условиях стандартные электродные потенциалы $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$. Катодом (К) является медный электрод, анодом (А) — цинковый. Электродвижущая сила $E_{ГЭ}^{\circ} = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ В}$.

Уравнения электродных процессов:



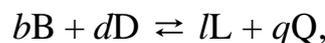
Суммарное молекулярное уравнение токообразующей реакции:



Электродвижущая сила $E_{ГЭ}$ гальванического элемента связана с термодинамическими функциями соотношением

$$E_{ГЭ} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (4.2)$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса системы при протекании токообразующей реакции. Для реакции



протекающей при стандартных состояниях веществ, стандартная электродвижущая сила

$$E_{ГЭ}^{\circ} = E_{\text{К}}^{\circ} - E_{\text{А}}^{\circ}$$

или

$$E_{ГЭ}^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF}, \quad (4.3)$$

где ΔG° — изменение энергии Гиббса токообразующей реакции, протекающей при стандартных состояниях веществ. Тогда ЭДС данного гальванического элемента при любых состояниях веществ равна

$$E_{ГЭ} = E_{ГЭ}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b a_D^d}{a_L^l a_Q^q}, \quad (4.4)$$

где $a_B^b, a_D^d, a_L^l, a_Q^q$ — активности веществ В, D, L и Q с учетом стехиометрических коэффициентов b, d, l и q .

4.2. Кинетика электродных реакций. Поляризация электродов

В работающей электрохимической системе напряжение U не равно ЭДС из-за поляризации электродов и омических потерь. Поляризацией η электродов называется изменение электродного потенциала при протекании через электроды электрического тока. При поляризации потенциал анода всегда увеличивается ($\eta_A > 0$), а потенциал катода уменьшается ($\eta_K < 0$).

Концентрационная поляризация возникает при изменении концентрации частиц в приэлектродном слое. Лимитирующей стадией электродного процесса в этом случае является скорость диффузии частиц от поверхности анода и к поверхности катода. В связи с этим в приэлектродном слое при анодном окислении металла концентрация катионов металла повышается, а при катодном восстановлении — понижается. И то, и другое, в соответствии с уравнением Нернста, приводит к изменению электродного потенциала: потенциал анода повышается, а потенциал катода понижается.

Электрохимическая поляризация связана с замедленностью протекания электродной реакции и определяется ее энергией активации.

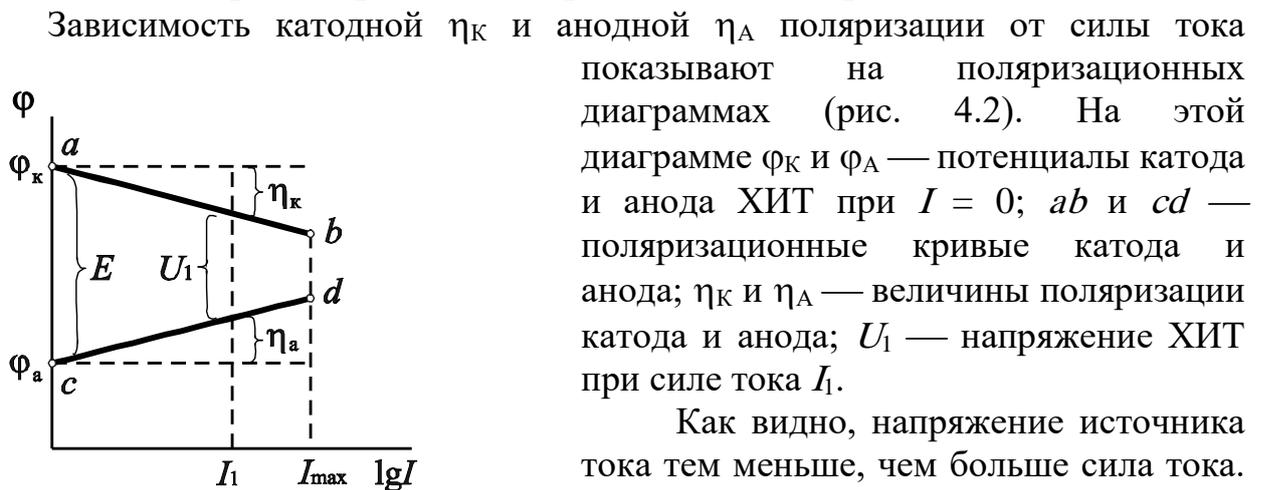


Рис.4.2 Поляризационная диаграмма

Зависимость катодной η_K и анодной η_A поляризации от силы тока показывают на поляризационных диаграммах (рис. 4.2). На этой диаграмме ϕ_K и ϕ_A — потенциалы катода и анода ХИТ при $I = 0$; ab и cd — поляризационные кривые катода и анода; η_K и η_A — величины поляризации катода и анода; U_1 — напряжение ХИТ при силе тока I_1 .

Как видно, напряжение источника тока тем меньше, чем больше сила тока. Величина U определяется выражением:

$$U = E - (|\eta_K| + |\eta_A|) - I(R_M + R_3), \quad (4.5)$$

где E — ЭДС ХИТ; R_M и R_3 — сопротивления металлических электродов и электролита.

При $I = 0$ напряжение ХИТ максимально и равно его ЭДС: $U = E$. При увеличении силы тока возрастают и омические потери напряжения, и потери за

счет поляризации электродов. В результате напряжение ХИТ понижается, причем, чем I больше, тем в большей степени $U < E$. В этом плане явление поляризации является нежелательным при работе химического источника тока.

Поляризационные кривые анода и катода не могут пересечься, так как $R_{\text{в}}$ не может быть равным нулю. Если же $R_{\text{в}} = 0$ (короткозамкнутый ХИТ), то сила тока достигает максимального значения I_{max} .

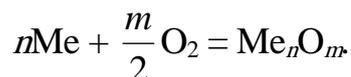
4.3. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии

Под термином **коррозия** (от лат. **corrodo** — обгрызать, разъедать) понимают самопроизвольное разрушение или иную потерю эксплуатационных характеристик металлов или металлических изделий в результате окислительно-восстановительного взаимодействия с окружающей средой. В результате взаимодействия металла с коррозионной средой образуются химические соединения, называемые **продуктами коррозии**. Коррозия сопровождается выделением энергии и рассеиванием продуктов коррозии в окружающую среду ($\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$). Причиной коррозии металлов является их термодинамическая нестойкость в разных средах. При этом металлы окисляются с образованием оксидов, гидроксидов, солей, т.е. переходят в более устойчивое состояние.

По характеру взаимодействия с окружающей средой коррозию металлов подразделяют на химическую и электрохимическую. И химическая, и электрохимическая коррозии являются гетерогенными процессами, протекающими на границе раздела металл – коррозионная среда.

Химическая коррозия протекает при повышенных температурах в сухих газах (сухой хлороводород HCl и другие галогеноводороды, диоксид серы SO_2 , сероводород H_2S , кислород O_2) или в жидких неэлектролитах, т.е. в коррозионных средах, не проводящих электрический ток. Она представляет собой гетерогенную окислительно-восстановительную реакцию, в которой разрушаемый металл является восстановителем и непосредственно вступает во взаимодействие с окислителем коррозионной среды. При химической коррозии анодный и катодный процессы совмещены на молекулярном уровне и не сопровождаются появлением электрического тока. Процесс химической коррозии возможен, если $\Delta G^\circ < 0$.

Взаимодействие металла, например, с кислородом при повышенных температурах приводит к образованию на поверхности металла оксидной пленки:



В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция, как и другие реакции коррозии, может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы. Так как, по определению, энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, то энергия Гиббса окисления металлов равна энергии Гиббса образования оксидов. Энергию Гиббса реакции окисления рассчитывают по уравнению

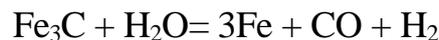
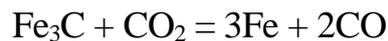
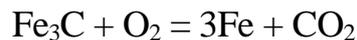
$$\Delta G = \Delta G^\circ - \frac{mRT}{2} \ln \bar{p}_{\text{O}_2}, \quad (4.6)$$

где ΔG° — стандартная энергия Гиббса реакции; \bar{p}_{O_2} — относительное парциальное давление кислорода.

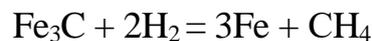
Для подавляющего большинства металлов ΔG° меньше нуля, что говорит о возможности протекания реакции окисления при атмосферном давлении кислорода. Для большинства металлов условие $\Delta G > 0$, при котором коррозия невозможна, проявляется при очень низких давлениях кислорода, не реализуемых на практике. Отрицательные значения ΔG° указывают на высокую реакционную способность металла и термодинамическую устойчивость продуктов коррозии. На поверхности таких металлов как хром, никель, медь оксидная пленка очень тонкая, поэтому внешний вид металла не изменяется. При толщине пленок 5–10 нм металл внешне изменяется, утрачивает свой металлический блеск. У магния, алюминия, свинца толщина пленок достигает 20–40 нм. Эти металлы приобретают окраску своих оксидов. Скорость окисления металла зависит от скорости собственно химической реакции и скорости диффузии окислителя через пленку. Чем больше плотность пленки, тем выше ее защитные свойства.

При нагревании железа и сталей в атмосфере, содержащей O_2 , CO_2 , H_2O , на их поверхности образуется окалина, имеющая сложное строение. В чугунах происходит внутреннее селективное окисление с образованием окалины на границах зерен кристаллитов и на поверхности включений графита. Из-за большого объема образующихся оксидов компонентов чугуна размеры детали увеличиваются, а ее прочность снижается.

В стали и чугунах наряду с окислением железа происходит взаимодействие карбида железа с кислородом и кислородсодержащими реагентами:



При этом поверхностный слой обедняется углеродом (так называемое обезуглероживание), что ухудшает их механические и антикоррозийные свойства. Обезуглероживание может происходить и в атмосфере, содержащей водород:

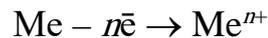


Этот вид газовой коррозии называют **водородной**. В этом случае наряду с обезуглероживанием происходит наводороживание — проникновение атомарного водорода в материал и последующее в нем растворение. Наводороживание металлов резко уменьшает их пластичность.

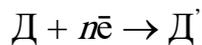
Коррозии под воздействием хлора и хлороводорода подвержены практически все металлы. Реакции их взаимодействия имеют экзотермический характер, при этом скорость отвода теплоты бывает ниже скорости реакции, из-за чего металлы «горят» в атмосфере хлора. Наиболее стойки к нему никель, свинец, хромоникелевые стали.

Электрохимическая коррозия протекает при контакте металлов с электролитами. Электролитами могут быть растворенные соли, кислоты, основания, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая CO_2 , SO_2 , O_2 и другие газы. Процесс коррозии сопровождается возникновением гальванических токов, связанных с пространственным разделением анодного и катодного процессов. Причинами начала коррозии являются наличие неоднородностей в металле, в самом электролите (различие в концентрации раствора), неравномерная деформация деталей, температурные градиенты, электромагнитные поля и т.д.

Все реакции коррозии могут быть разбиты на две полуреакции:
анодный процесс — полуреакция окисления металла



катодный процесс — восстановление окислителя из окружающей среды

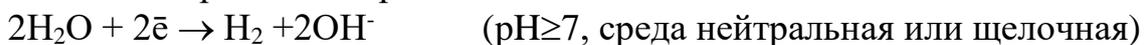


где Д — окисленная форма окислителя;

Д' — восстановленная форма окислителя.

Окислитель, восстанавливающийся на катоде, называется **деполяризатором (Д)**. В процессах коррозии характерными деполяризаторами являются кислород, ионы водорода H^+ , молекулы Cl_2 , ионы Fe^{3+} , NO_3^- и др.

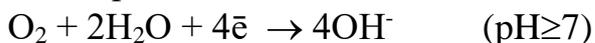
Если окислителем являются ионы водорода H^+ (**водородная деполяризация** или **коррозия с выделением водорода**), в зависимости от рН среды на катоде протекают процессы:



или



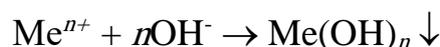
Если окислителем является кислород (**кислородная деполяризация** или **коррозия с поглощением кислорода**), в зависимости от рН среды на катоде протекают процессы:



или



Все это первичные процессы. Кроме них в процессе электрохимической коррозии протекают и вторичные процессы — химическое взаимодействие продуктов первичных процессов друг с другом, с электролитом, с растворенными в нем газами с образованием вторичных продуктов, например, труднорастворимых гидроксидов металлов:



Термодинамика электрохимической коррозии. Коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса реакции $\Delta G_{\text{корр}}$ имеет отрицательное значение. Так как энергия Гиббса реакции непосредственно связана с ЭДС возникающего коррозионного гальванического элемента $E_3 = -\frac{\Delta G}{nF}$,

то возможность протекания коррозии может быть определена по знаку ЭДС элемента: если ЭДС элемента имеет положительное значение ($E_{\text{Э}} > 0$), то коррозия возможна. Так как ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя $E_{\text{Э}} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}$ или разности потенциалов катода и анода $E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}$, то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя (катода) положительнее потенциала металла (анода):

$$E_{\text{Ox}} > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \quad \text{или} \quad E_{\text{К}} > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \quad (4.7)$$

Для оценки возможности или невозможности протекания электрохимических процессов обычно используют так называемые диаграммы Пурбе (рис.4.3). Анализ диаграмм Пурбе для разных металлов показывает, что в водных средах, содержащих H^+ и O_2 , в зависимости от рН металлы корродируют по-разному:

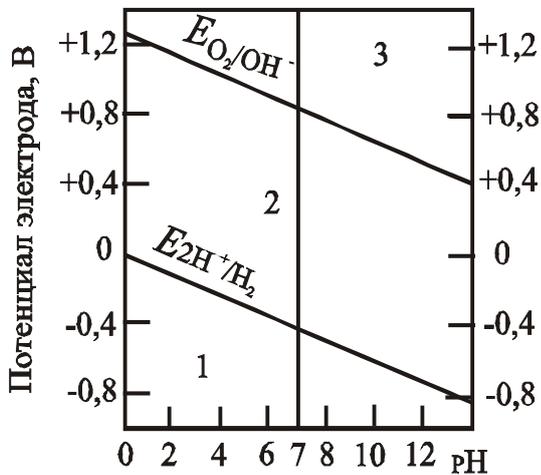


Рис. 4.3 Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от рН среды при $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ (101,3 кПа) и $\bar{p}_{\text{O}_2} = 1$ (101,3 кПа)

поглощением кислорода, например, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} < E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ и невозможна с выделением водорода, так как $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$. Потенциалы многих металлов лежат в области 2 на рис. 4.3;

в) если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода (рис. 4.3, область 1). К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, магний, алюминий, цинк.

Методы защиты от коррозии условно подразделяют на такие группы:

1. Легирование металлов.
2. Нанесение защитных металлических и неметаллических покрытий.
3. Электрохимическая защита.
4. Изменение свойств коррозионной среды.
5. Рациональное конструирование изделий.

а) если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода, определяемого по (3.6), то коррозия металла невозможна. Например, электродный потенциал золота во всей области рН положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может, так как $E_{\text{Ox}} < E_{\text{Au}^+/\text{Au}^0}$;

б) если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода, определяемого по (3.4), и отрицательнее потенциала кислородного электрода (рис. 4.3, область 2), коррозия возможна с

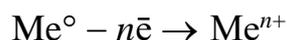
Для защиты от газовой коррозии широко используют **легирование**, т.е. введение в металл малых добавок титана, меди, хрома, никеля, кремния и др. с целью изменения его свойств. При коррозии сплавов на поверхности образуются продукты коррозии, предохраняющие сплав от дальнейшего разрушения. Таким образом, вводимые компоненты пассивируют металл. Стали, легированные 4–9% хрома, молибденом и кремнием применяют в парогенератор- и турбостроении. Детали реактивных двигателей и двигателей внутреннего сгорания выполняют из стали, содержащей 9–12% хрома. Лучшим жаростойким сплавом (до 1150°C) является сплав, содержащий 20% хрома и 80% никеля.

Металлические защитные покрытия можно разделить на катодные и анодные. В качестве примеров катодных покрытий для железа можно привести Ni, Cu, Ag, Au. При частичном повреждении такого покрытия материал покрытия становится катодом, а защищаемое изделие — анодом и разрушается. При этом на катодных участках выделяется водород или поглощается кислород. Примером анодного покрытия может служить цинковое покрытие на железе или стали. При частичном повреждении анодного покрытия защищаемое изделие остается защищенным до тех пор, пока не разрушится значительная часть покрытия.

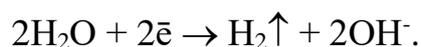
Неметаллические защитные покрытия могут быть органическими и неорганическими. К методам нанесения неорганических покрытий относят эмалирование, оксидирование (образование на поверхности металлов оксидных пленок), воронение (нанесение оксидных пленок), нанесение фосфатных покрытий в качестве подложки под краску, лакокрасочных покрытий.

Электрохимическая защита металлов основана на торможении анодных или катодных реакций процесса коррозии. К электрохимическим методам относят **протекторную защиту**. Например, для защиты корпуса судна от коррозии в морской воде к железной обшивке корабля присоединяют более активный металл или сплав магния с алюминием, который в образующемся гальваническом элементе становится анодом и разрушается, защищая корпус корабля (катод).

Для защиты трубопроводов в грунте применяют **катодную защиту**. Защищаемое изделие подключают к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, и оно становится катодом, а анодом при этом является вспомогательный электрод, обычно из более активного металла, который и растворяется



На катоде — защищаемом сооружении — при этом выделяется водород



Природа защищаемого металла, параметры коррозионной среды и экономические соображения определяют выбор метода защиты от коррозии.

5. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Проводниковые материалы используются, прежде всего, для изготовления кабелей и проводов. Эти материалы должны одновременно удовлетворять ряду требований:

- иметь большую удельную проводимость;
- иметь большой коэффициент теплопроводности;
- иметь удовлетворительные механические свойства как при обработке, так и при механической нагрузке в эксплуатации;
- хорошо обрабатываться при экономически допустимых расходах на обработку;
- легко и надежно паяться, свариваться и т.п.;
- быть доступными на отечественном рынке;
- быть дешевыми.

Этим требованиям в настоящее время лучше всего удовлетворяют чистые медь, алюминий и их сплавы.

5.1. Медь и ее сплавы

С точки зрения электрических свойств лучшим проводниковым материалом является электротехническая медь.

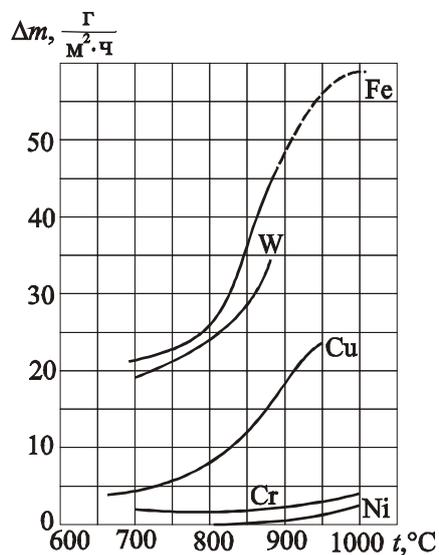


Рис.5.1 Зависимость скорости окисления некоторых металлов от температуры окружающего воздуха

Преимущества меди, обеспечивающие ей широкое применение в качестве проводникового материала, следующие: малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь); достаточно высокая механическая прочность; удовлетворительная в большинстве случаев применения стойкость по отношению к коррозии (рис.5.1); хорошая обрабатываемость (медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра); относительная легкость пайки и сварки.

Стандартная медь, в процентах по отношению к которой иногда выражают удельные проводимости металлов и сплавов, в отожженном состоянии при 20°C имеет удельную проводимость 58 МСм/м , т.е. $\rho = 0,017241 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Удельная проводимость меди — параметр, весьма чувствительный к наличию примесей. На рис. 5.2 показано изменение удельной

проводимости меди при введении примесей, причем, удельная проводимость чистой меди принята за 100%, а примеси указаны у соответствующих кривых.

Твердую медь используют там, где необходимо обеспечить особо высокую прочность, твердость и сопротивляемость истиранию: для контактных проводов, для шин распределительных устройств, для коллекторных платин электрических машин, троллейных проводов. Мягкую медь в виде проволок круглого и прямоугольного сечения применяют главным образом в качестве токопроводящих жил кабелей и обмоточных проводов, где важна гибкость и пластичность, а не прочность.

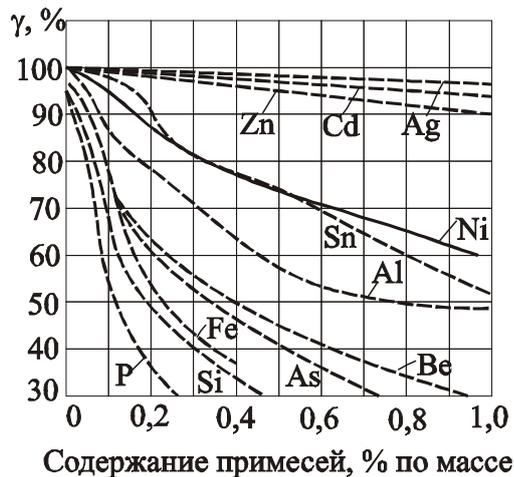


Рис.5.2 Зависимость удельной проводимости γ меди от содержания примесей (в % по массе)

Однако механические свойства меди во многих случаях неудовлетворительны, поэтому наряду с металлической медью находят применение и сплавы меди (таблица 5.1).

Важнейшими из них являются **бронзы**, сплавы меди с оловом или некоторыми другими металлами, из которых к лучшим относятся бериллиевая, кремниевая и кадмиевая. Бронзы применяют, например, для изготовления токопроводящих пружин. Введение в медь кадмия при сравнительно малом снижении удельной проводимости (рис. 5.2) дает значительное повышение механической прочности и твердости.

Сплавы меди с цинком (**латуни**) имеют существенно худшие электрические свойства. Обычная латунь имеет содержание меди 72%. Сплавы с большим содержанием меди называются **томпаками**.

Таблица 5.1 Свойства медных электротехнических сплавов

Сплав	Состояние	Удельная проводимость γ , % по отношению к чистой меди	Предел прочности при разрыве σ_r , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l$, %
Кадмиевая бронза (0,9% Cd)	Твердая Отожженная	83–90 95	до 1050 310	4 до 50
Бронза (0,8% Cd, 0,6% Sn)	Твердая Отожженная	50–55 55–60	до 730 290	4 до 50
Бронза (2,5% Al, 2% Sn)	Твердая Отожженная	15–18 15–18	до 970 370	4 до 50
Фосфористая бронза (7% Sn, 0,1% P)	Твердая Отожженная	10–15 10–15	до 1050 400	3 до 60
Латунь (30% Zn)	Твердая Отожженная	25 25	до 880 320–350	5 до 60–70

Свойства латуни и бронзы соединяют в себе сплавы Cu–Sn–Zn–Pb. Для области повышенных температур (до 350°C) используются специальные сплавы меди с серебром, кадмием, цирконием и другими элементами.

При механической обработке меди ее удельное электрическое сопротивление возрастает выше допустимой границы. Для возврата первоначальных свойств требуется отжиг. Чтобы ограничить окисление, медь отжигают в защитной атмосфере. При высоких температурах водород, содержащийся в атмосфере, проникает в медь путем диффузии и реагирует с кислородом в составе оксида меди, при этом образуется вода. Молекулы воды не могут диффундировать в медь. Водяной пар создает высокое давление, которое вызывает возникновение пор и трещин в меди. Медь, пораженная **водородной болезнью**, становится хрупкой и легко ломается.

В настоящее время освоен выпуск меди, не подверженной водородной болезни. Это специальный вид очень чистой меди, не содержащей кислорода — **бескислородная медь**, которая используется в вакуумной электротехнике, например, для изготовления анодов электронных ламп.

5.2. Алюминий и его сплавы

Алюминий является вторым, после меди, проводниковым материалом с удельным сопротивлением 0,0290 мкОм·м. Это важнейший представитель так называемых легких металлов, т.е. металлов с плотностью менее 5000 кг/м³: плотность литого алюминия около 2600, а прокатанного — 2700 кг/м³. Большим достоинством алюминия является возможность **анодного оксидирования (анодирования)**, при котором на его поверхности возникает слой оксидной изоляции, выдерживающей температуру выше температуры плавления алюминия.

Алюминий приблизительно в 3,5 раза легче меди. Но он обладает пониженными по сравнению с медью как механическими, так и электрическими свойствами. При одинаковом сечении и длине электрическое сопротивление алюминиевого провода в 1,63 раза больше, чем медного. Следовательно, чтобы получить алюминиевый провод такого же электрического сопротивления, как и медный, нужно взять его сечение в 1,63 раза большим, т.е. его диаметр должен быть в $\sqrt{1,63} \approx 1,3$ раза больше диаметра медного провода. Понятно, что при ограничении габаритами замена меди алюминием затруднена.

Алюминий весьма активно окисляется и покрывается тонкой оксидной пленкой с большим электрическим сопротивлением. Эта пленка предохраняет алюминий от дальнейшей коррозии, но создает переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов и делает невозможной пайку алюминия обычными методами. Для пайки алюминия применяют специальные пасты-припой или используют ультразвуковые паяльники. В местах контакта алюминия и меди возможна электрохимическая коррозия (см. раздел 4.3). Если область контакта подвергается действию влаги, то возникает местная гальваническая пара с довольно высоким значением ЭДС, причем полярность этой пары такова, что на внешней поверхности контакта ток идет от алюминия к меди и алюминиевый проводник

может быть сильно разрушен коррозией. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны тщательно защищаться от увлажнения, например, покрытием лаком.

Алюминиевые сплавы обладают повышенной механической прочностью. Примером такого сплава является **альдрей**, содержащий 0,3–0,5% Mg, 0,4–0,7% Si и 0,2–0,3% Fe. Альдрей подвергают специальной термической обработке: закалка катанки, охлаждение в воде от температуры 510–550°C, волочение и последующая выдержка при температуре около 150°C. При этом в альдрее образуется соединение Mg_2Si в тонкодисперсном состоянии, которое и сообщает сплаву высокие механические свойства. Практически сохраняя легкость алюминия (плотность 2700 кг/м³) и будучи довольно близким к нему по величине удельного сопротивления (0,0317 мкОм·м), альдрей по механической прочности приближается к твердотянутой меди. В настоящее время разработаны алюминиевые сплавы типа альдрей, не требующие термической обработки.

5.3. Железо и его сплавы

Железо (сталь) как наиболее дешевый и доступный металл, обладающий к тому же высокой механической прочностью, представляет большой интерес для использования в качестве проводникового материала. Однако даже чистое железо имеет значительно более высокое сравнительно с медью и алюминием удельное

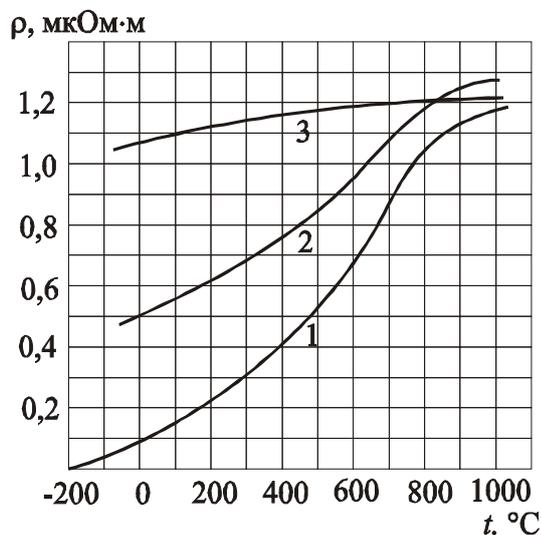


Рис.5.3 Зависимость удельного сопротивления ρ от температуры для чистого железа (кривая 1), листовой электротехнической стали с содержанием 4% кремния (2) и сплава Fe–Ni–Cr (3)

сопротивление (порядка 0,1 мкОм/м³), значение ρ стали, т.е. железа с примесью углерода и других элементов, еще выше.

В качестве проводникового материала обычно применяется мягкая сталь с содержанием углерода 0,10–0,15%, обладающая удельной проводимостью в 6–7 раз меньшей по сравнению с медью. Такую сталь используют в качестве материала для проводов воздушных линий при передаче небольших мощностей. В подобных случаях применение стали может оказаться достаточно выгодным, так как при малой силе тока сечение провода определяется не электрическим сопротивлением, а его механическими характеристиками.

Железо имеет высокий температурный коэффициент удельного сопротивления (рис. 5.3). Поэтому

тонкую железную проволоку, помещенную для защиты от окисления в баллон с водородом или иным химически неактивным газом, можно применять в

бареттерах, приборах, использующих зависимость сопротивления от силы тока, нагревающего помещенную в них проволочку, для поддержания постоянства силы тока при колебания напряжения.

В линиях электропередачи широко применяют сталеалюминиевый провод, представляющий собой сердечник, свитый из стальных жил и обвитый снаружи алюминиевой проволокой. В проводах такого типа механическая прочность определяется главным образом стальным сердечником, а электрическая проводимость — алюминием. Увеличенный наружный диаметр сталеалюминиевого провода по сравнению с медным на линиях передачи высокого напряжения является преимуществом, так как уменьшает опасность возникновения короны вследствие снижения напряженности электрического поля на поверхности провода.

5.4. Использование платиновых металлов в приборостроении.

Термоэлектродвижущая сила

Платиновые металлы образуют в VIII группе Периодической таблицы Д.И.Менделеева две триады («тройки»), а именно:

- 1) легкие платиновые металлы — рутений, родий, палладий (плотность около 12 г/см^3);
- 2) тяжелые платиновые металлы — осмий, иридий, платина (плотность около 22 г/см^3);

Все платиновые металлы в компактном виде имеют серебристо-белый цвет. Все они, кроме осмия, не окисляются на воздухе и очень стойки против действия многих химических реактивов. Стойкость против воздействия кислорода даже при высоких температурах, кислото- и жароупорность делают платину, родий, иридий ценными материалами для лабораторной и заводской химической аппаратуры. Тигли из родия, иридия применяют для работ со фтором и его соединениями или для работ при очень высокой температуре.

Платина — металл, практически не взаимодействующий с кислородом, прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие ленты и нити. Особо тонкие нити из платины диаметром около 1 мкм применяют для изготовления подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах. Вследствие малой твердости платина редко применяется для контактов в чистом виде, но служит основой для контактных сплавов. Сплавы платины с иридием стойки к окислению и износу, но дороги и применяются только для ответственных целей.

Палладий по многим свойствам близок к платине и в ряде случаев служит ее заменителем. Его используют в электровакуумной технике для поглощения водорода. Палладий и его сплавы с серебром и медью применяются в качестве контактных материалов.

Из сплава 90%платины+10%иридия изготовлены международные эталоны метра и килограмма. Очень светлый и не темнеющий со временем

сплав 80%палладий+20%серебро идет для шкал навигационных и астрономических приборов.

Для измерения температур до 1600°С служат термопары из тонких проволок — из платины и сплава 90%платины+10%родия. Более высокие температуры (до 2000°С) можно измерять термопарой из иридия и сплава 60%родий+40%иридий.

Термоэлектродвижущая сила. При соприкосновении двух различных металлических проводников между ними возникает контактная разность потенциалов. Причина появления этой разности потенциалов заключается в различии значений работы выхода электронов из различных металлов, а также в том, что концентрация электронов, а, следовательно, и давление электронного газа у разных металлов и сплавов могут быть неодинаковыми.

Из электронной теории металлов следует, что контактная разность потенциалов U_{AB} между металлами А и В равна:

$$U_{AB} = U_B - U_A + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_A}{n_B}, \quad (5.1)$$

где U_A и U_B — потенциалы соприкасающихся металлов; n_A и n_B — концентрации электронов в металлах А и В; k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона.

Если температуры спаев одинаковы, то сумма разностей потенциалов в замкнутой цепи равна нулю. Иначе обстоит дело, когда один из спаев имеет температуру T_1 , а другой — T_2 (рис.5.4). В этом случае между спаями возникает термо-ЭДС, равная

$$U = U_{AB} + U_{BA} = U_B - U_A + \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_A}{n_B} + U_A - U_B + \frac{kT_2}{e} \ln \frac{n_B}{n_A} = \frac{k}{e} (T_1 - T_2) \ln \frac{n_A}{n_B} \quad (5.2)$$

что можно записать в виде

$$U = c(T_1 - T_2), \quad (5.3)$$

где c — постоянный для данной пары проводников коэффициент термо-ЭДС, т.е. термо-ЭДС должна быть пропорциональна разности температур спаев.

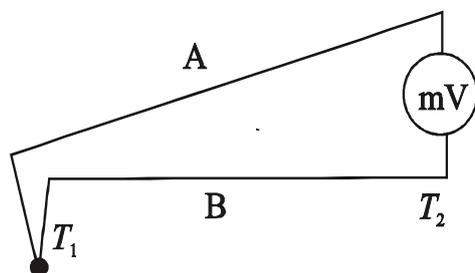


Рис. 5.4 Схема термопары

Фактически соотношение (5.3) соблюдается не всегда и зависимость термо-ЭДС от разности температур спаев может быть не строго линейной.

Провод, составленный из двух изолированных друг от друга проволок из различных металлов или сплавов (термопара), может быть использован для измерения температур. В термопарах используют проводники, имеющие большой и стабильный коэффициент термо-ЭДС.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Стехиометрические расчеты

Пример 1.1. Вычислить количество вещества, содержащееся: а) в 448 л (н.у.) CO_2 ; б) в 250 г CaCO_3 ; в) в 10^9 молекул O_2 .

Решение. а) Если известен объем газообразного вещества при нормальных условиях, количество вещества можно определить по формуле:

$$n(A) = \frac{V_0(A)}{V_{mo}},$$

где $V_0(A)$ – объем газообразного вещества А при нормальных условиях, л;
 V_{mo} – молярный объем, л/моль.

$$\text{Тогда: } n(\text{CO}_2) = \frac{V_0(\text{CO}_2)}{V_{mo}} = \frac{448}{22,4} = 20 \text{ моль.}$$

б) Если известна масса вещества А, количество вещества определяют по формуле:

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)},$$

где $m(A)$ — масса вещества А, г; $M(A)$ — молярная масса, г/моль.

$$\text{Тогда: } n(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{250}{100} = 2,5 \text{ моль.}$$

в) По известному количеству частиц количество вещества определяют по формуле

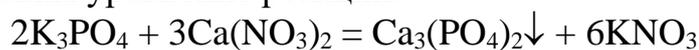
$$n(A) = \frac{N(A)}{N_A},$$

где $N(A)$ — количество частиц вещества А; N_A — постоянная Авогадро, $\frac{1}{\text{моль}}$.

$$\text{Тогда: } n(\text{O}_2) = \frac{N(\text{O}_2)}{N_A} = \frac{10^9}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-15} \text{ моль.}$$

Пример 1.2. Сколько грамм ортофосфата калия необходимо взять для полного осаждения ортофосфата кальция из раствора, содержащего 4,1 г нитрата кальция? Какова масса образовавшегося осадка?

Решение. Составим уравнение реакции:



Молярные массы веществ, участвующих в реакции:

$M(\text{K}_3\text{PO}_4) = 212$ г/моль; $M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 164$ г/моль; $M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310$ г/моль.

Составляем пропорции и решаем их:

2·212 г K_3PO_4 реагируют с 3·164 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;

x г K_3PO_4 — с 4,1 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;

$$x = \frac{2 \cdot 212 \cdot 4,1}{3 \cdot 164} = 3,53 \text{ г } \text{K}_3\text{PO}_4.$$

310 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ образуются из 3·164 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;

$$\begin{array}{l} \text{уг Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \quad \text{—} \quad \text{из 4,1 г Ca(NO}_3)_2; \\ y = \frac{310 \cdot 4,1}{3 \cdot 164} = 2,58 \text{ г Ca}_3(\text{PO}_4)_2. \end{array}$$

Пример 1.3. Определить массу аммиака, образующегося при нагревании смеси 14 г азота и 14 г водорода, если выход продукта реакции в условиях опыта $B(\text{NH}_3) = 20\%$ от теоретически возможного.

Решение. Поскольку указаны массы обоих реагирующих веществ, сначала выясним, не взято ли одно из них в избытке:

$$\begin{array}{l} \text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 \\ M(\text{N}_2) = 28 \text{ г/моль}; M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}; M(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль}; \\ 28 \text{ г N}_2 \text{ реагируют с } 3 \cdot 2 \text{ г H}_2; \\ 14 \text{ г N}_2 \quad \text{—} \quad \text{с } x \text{ г H}_2; \\ x = \frac{14 \cdot 3 \cdot 2}{28} = 3 \text{ г H}_2. \end{array}$$

По расчету с 14 г азота должны прореагировать 3 г водорода, следовательно, водород взят в избытке. Расчет следует вести по азоту, который взят в недостатке и израсходуется полностью:

$$\begin{array}{l} \text{из 28 г N}_2 \text{ образуется } 2 \cdot 17 \text{ г NH}_3; \\ \text{из 14 г N}_2 \quad \text{—} \quad \text{уг NH}_3; \end{array}$$

$$y = \frac{14 \cdot 2 \cdot 17}{28} = 17 \text{ г NH}_3.$$

Учитывая выход аммиака в условиях опыта, находим, какая масса аммиака образуется: $m(\text{NH}_3) = y \cdot B = 17 \cdot 0,2 = 3,4 \text{ г}$.

2. Строение атома и периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Пример 2.1. Имеется ли d -подуровень на втором энергетическом уровне?

Решение. Нет, так как для d -подуровня орбитальное квантовое число $l = 2$, что возможно только для энергетических уровней с $n \geq 3$.

Пример 2.2. Чему равно количество атомных орбиталей (АО) на втором энергетическом уровне?

Решение. Каждая АО характеризуется тремя значениями квантовых чисел: n , l , m_l . Второй уровень ($n = 2$) имеет два подуровня: $l = 0$ (s -подуровень) и $l = 1$ (p -подуровень). При $l = 0$ имеется единственное значение магнитного квантового числа $m_l = 0$ (одна АО), а при $l = 1$ имеется три значения $m_l = -1, 0, +1$ (всего три АО). Следовательно, общее число АО на втором энергетическом уровне равно четырем: одна s - и три p -орбитали.

Пример 2.3. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: l, m_l, m_s ?

Решение. Да, возможно, это не противоречит принципу Паули. Например, если в атоме электроны занимают первый и второй энергетические уровни, то для первого электрона первого энергетического уровня $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +1/2$. Для первого электрона второго энергетического уровня $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +1/2$.

Пример 2.4. Назовите элемент, в атоме которого два валентных электрона характеризуются значениями квантовых чисел $n = 4, l = 2$. Объясните положение этого элемента в периодической системе элементов. К какому семейству относится этот элемент?

Решение. Электроны, для которых $n = 4, l = 2$, находятся на d -подуровне четвертого энергетического уровня. В соответствии с правилом Клечковского, заполнение предвнешнего $4d$ -подуровня происходит после заполнения $5s$ -подуровня двумя валентными электронами. Следовательно, краткая электронная формула данного атома $5s^24d^2$. Так как максимальное значение главного квантового числа $n = 5$, данный атом находится в пятом периоде. Так как атом элемента имеет два электрона на внешнем $5s$ -подуровне и два электрона на предвнешнем $4d$ -подуровне (всего четыре валентных электрона), он находится в IVB-подгруппе. Это цирконий (Zr), электронная конфигурация атома $[\text{Kr}] 5s^24d^2$ (элемент №40).

Поскольку внешние валентные электроны заполняют $4d$ -подуровень, этот элемент относится к d -семейству.

Пример 2.5. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного отрицательного иона серы S^{2-} . Изменяется ли и каким образом радиус отрицательного иона серы по сравнению с нейтральным атомом серы?

Решение. Двухзарядный отрицательный ион серы S^{2-} должен иметь на два электрона больше, чем нейтральный атом серы S^0 . Электронная конфигурация серы $[\text{Ne}] 3s^23p^4$, так как сера расположена в третьем периоде VIA подгруппе.

Графическая схема валентного уровня: $3s \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} 3p \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$.

Два дополнительных электрона в ионе серы занимают $3p$ -подуровень, имеющий наименьшую энергию и два вакантных места до своего завершения. Электронная конфигурация иона серы S^{2-} $[\text{Ne}] 3s^23p^6$, графическая схема:



Присоединение двух дополнительных электронов к атому серы увеличивает радиус отрицательного иона, так как дополнительные внешние электроны экранируются от ядра внутренними электронами, что уменьшает притяжение валентных электронов к ядру. Действительно, радиус атома серы $r(\text{S}) = 0,104$ нм, а иона серы $r(\text{S}^{2-}) = 0,134$ нм (Приложение 7).

Пример 2.6. Приведите значения всех четырех квантовых чисел для валентных электронов атома серы. Чему равен суммарный спин электронов в невозбужденном состоянии атома серы? Возможно ли возбужденное состояние данного атома? Приведите графическую схему валентного уровня атома серы в возбужденном состоянии.

Решение. Краткая электронная формула (см. пример 2.5), отражающая заполнение электронами внешнего валентного уровня в невозбужденном (основном) состоянии, $3s^23p^4$. Таким образом, атом серы содержит шесть валентных электронов. По графической схеме можно легко определить значения всех четырех квантовых чисел для каждого из валентных электронов:

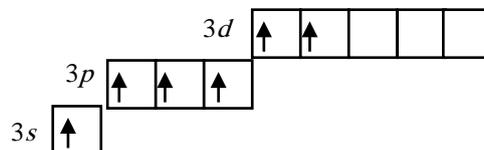
Подуровень	n	l	m_l	m_s
$3s$	3	0	0	+1/2 (↑)
	3	0	0	-1/2 (↓)
$3p$	3	1	-1	+1/2 (↑)
	3	1	-1	-1/2 (↓)
	3	1	0	+1/2 (↑)
	3	1	+1	+1/2 (↑)

Поскольку первый и второй энергетические уровни полностью заполнены электронами (для них суммарный спин равен нулю), суммарный спин электронов в невозбужденном состоянии атома серы будет равен:

$$+1/2 - 1/2 + 1/2 - 1/2 + 1/2 + 1/2 = 1$$

На третьем энергетическом уровне кроме s - и p -подуровней есть еще и свободный d -подуровень. Поэтому при получении атомом дополнительной энергии возможен его переход в возбужденное состояние, которое обычно обозначают символом «*». При этом электронная пара на валентной оболочке «распаривается» и один из электронов переходит на свободную орбиталь.

Один из возможных вариантов возбужденного состояния атома серы S^* :



Пример 2.7. На основании электронного строения атома серы определите число электронов, принимающих участие в восстановлении и окислении этого атома.

Решение. Электронная конфигурация атома серы $1s^22s^22p^63s^23p^4$. До устойчивого октета (восьмиэлектронной структуры) на внешнем уровне атому недостает двух электронов. Принимая их, атом серы проявляет свойства окислителя, т.е. восстанавливается: $S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$.

Как восстановитель, атом серы может отдавать электроны внешнего уровня (максимально шесть электронов): $S - 6\bar{e} \rightarrow S^{6+}$.

Пример 2.8. Один из изотопов железа ${}_{26}\text{Fe}$ имеет массовое число $A = 56$. Каков заряд ядра его атома? Сколько электронов находится на всех электронных оболочках атома? Сколько протонов и нейтронов содержит ядро атома этого изотопа?

Решение. Порядковый номер элемента в периодической системе Д.И. Менделеева равен числу протонов в ядре атома, определяет заряд ядра, а также число электронов, окружающих ядро электронейтрального атома. Для изотопа железа ${}_{26}\text{Fe}$ заряд ядра $Z=26$, количество электронов на всех электронных оболочках атома и количество протонов в ядре атома $N_e = N_p = 26$.

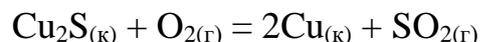
Массовое число A равно общему количеству нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре атома. Количество нейтронов в ядре равно

$$N_n = 56 - 26 = 30.$$

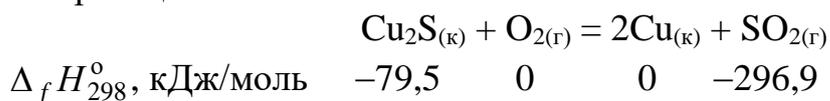
3. Химическая термодинамика

Пример 3.1 Какое количество теплоты выделится при кислородном обжиге сульфида меди(I) массой 1,00 кг, если при этом образуется медь и оксид серы(IV)?

Решение. Запишем уравнение реакции:



Выпишем значения стандартных энтальпий образования всех веществ, участвующих в реакции (см. Приложение 12), и рассчитаем тепловой эффект реакции, который при изобарно-изотермических условиях равен изменению энтальпии реакции:



$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Cu}_{(к)}) + 1 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{SO}_{2(г)}) - 1 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Cu}_2\text{S}_{(к)}) - 1 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_{2(г)})$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \cdot 0 + (-296,9) - (-79,5) - 0 = -217,4 \text{ кДж.}$$

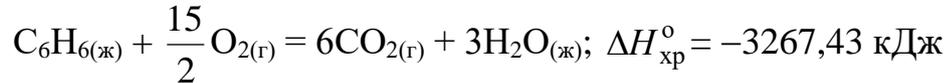
Такое количество теплоты может выделиться при обжиге 1 моль Cu_2S , т.е. 159,1 г. В 1,00 кг (или 1000 г) Cu_2S содержится $n = \frac{1000}{159,1} = 6,29$ моль,

следовательно, количество выделившейся теплоты в данной химической реакции:

$$\Delta H_{\text{хр}}^\circ = \Delta H_{298}^\circ \cdot n = -217,4 \cdot 6,29 = -1367,5 \text{ кДж.}$$

Пример 3.2. Стандартная теплота сгорания бензола с образованием жидкой воды равна $-3267,43$ кДж/моль. Используя значения стандартной теплоты образования воды и углекислого газа (см. Приложение 12), определите теплоту образования бензола при стандартных условиях.

Решение. Составим термохимическое уравнение реакции взаимодействия бензола с кислородом и укажем известные величины стандартной энтальпии образования воды и углекислого газа:



$$\Delta_f H_{298}^{\circ}, \quad x \quad 0 \quad -393,5 \quad -285,8$$

кДж/моль

Выразим тепловой эффект реакции через теплоты образования реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 6 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 3 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - 1 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}) - \frac{15}{2} \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})})$$

$$-3267,43 = 6 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - 1 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}) - \frac{15}{2} \cdot 0$$

Рассчитаем стандартную теплоту образования бензола:

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}) = 6 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - (-3267,43) = 49,03 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3.3. В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция $3\text{SO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{S}_{(\text{ромб})} + 2\text{SO}_{3(\text{г})}$? Ответ дайте на основании расчетов изменения энергии Гиббса реакции ΔG_{298}° : а) по значениям стандартных теплот образования $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ и стандартных энтропий S_{298}° веществ, участвующих в реакции; б) по значениям стандартных энергий Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ веществ, участвующих в реакции.

Решение. Проводим расчеты для реакции, протекающей в прямом направлении. Для этого выпишем табличные значения стандартных энтальпий образования, энтропий и энергий Гиббса образования всех веществ, участвующих в реакции (см. Приложение 12):

$$3\text{SO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{S}_{(\text{ромб})} + 2\text{SO}_{3(\text{г})}$$

$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	-296,9	0	-395,2
S_{298}° , Дж/(моль·К)	240,1	31,9	256,2
$\Delta_f G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	-300,2	0	-370,4

а) Изменение энергии Гиббса реакции определяем по уравнению (2.7):

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

где T — абсолютная температура (для стандартных условий $T = 298$ К); ΔH_{298}° — изменение энтальпии реакции; ΔS_{298}° — изменение энтропии реакции. Для энтальпии и энтропии, функций состояния, по уравнениям (2.4) и (2.6):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_i \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum n_j \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{исх. веществ})$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum n_i \cdot S_{298}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum n_j \cdot S_{298}^{\circ}(\text{исх. веществ}),$$

где n_i, n_j — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для данной реакции:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SO}_{3(\text{г})}) + 1 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{S}_{(\text{ромб})}) - 3 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SO}_{2(\text{г})})$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2 \cdot (-395,2) + 0 - 3 \cdot (-296,9) = +100,3 \text{ кДж} = +100300 \text{ Дж}$$

Поскольку $\Delta H_{298}^{\circ} > 0$, протекает эндотермическая реакция, т.е. реакция с поглощением теплоты.

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{SO}_{3(\text{г})}) + 1 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{S}_{(\text{ромб})}) - 3 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{SO}_{2(\text{г})})$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2 \cdot 256,2 + 31,9 - 3 \cdot 248,1 = -200,0 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 100300 - 298 \cdot (-200,0) = +159900 \text{ Дж} = +159,9 \text{ кДж.}$$

б) Поскольку энергия Гиббса является, как энтальпия и энтропия, функцией состояния, справедливо уравнение:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum n_i \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum n_j \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{исх. веществ})$$

Для данной реакции:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 2 \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{SO}_{3(\text{г})}) + 1 \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{S}_{(\text{ромб})}) - 3 \cdot \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{SO}_{2(\text{г})})$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 2 \cdot (-370,4) + 0 - 3 \cdot (-300,2) = +159,8 \text{ кДж}$$

Результаты расчетов двумя способами совпадают.

Для обратной реакции изменение энергии Гиббса будет составлять ту же величину с противоположным знаком: $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{обратн.}) = -159,8 \text{ кДж.}$

Поскольку критерием возможности самопроизвольного протекания реакции является уменьшение энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$, реакция



при стандартных условиях самопроизвольно может протекать в обратном направлении.

Пример 3.4. Определите температуру T_p , при которой установится равновесие реакции $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{к})}$. При каких температурах T

($T > T_p$ или $T < T_p$) возможно самопроизвольное протекание этой реакции в прямом направлении? Как при этом изменяется энтропия? Почему?

Решение. Для расчета изменения энтальпии и энтропии реакции выпишем табличные значения стандартных энтальпий образования и энтропий всех веществ, участвующих в реакции (см. Приложение 12):

	$\text{CaO}_{(к)}$	$+$	$\text{CO}_{2(г)}$	\rightleftharpoons	$\text{CaCO}_{3(к)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-635,6		-393,5		-1206
S_{298}° , Дж/(моль·К)	39,8		213,7		92,9

Изменение энтальпии реакции по (2.4):

$$\Delta H_{298}^\circ = 1 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaCO}_{3(к)}) - 1 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaO}_{(к)}) - 1 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_{2(г)})$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -1206 - (-635,6 - 393,5) = -176,9 \text{ кДж.}$$

Реакция экзотермическая, т.е. идет с выделением теплоты, поскольку $\Delta H_{298}^\circ < 0$.

Изменение энтропии реакции по (2.6):

$$\Delta S_{298}^\circ = 1 \cdot S_{298}^\circ(\text{CaCO}_{3(к)}) - 1 \cdot S_{298}^\circ(\text{CaO}_{(к)}) - 1 \cdot S_{298}^\circ(\text{CO}_{2(г)})$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 92,9 - (39,8 + 213,7) = -160,6 \text{ Дж/К} = -0,1606 \text{ кДж/К.}$$

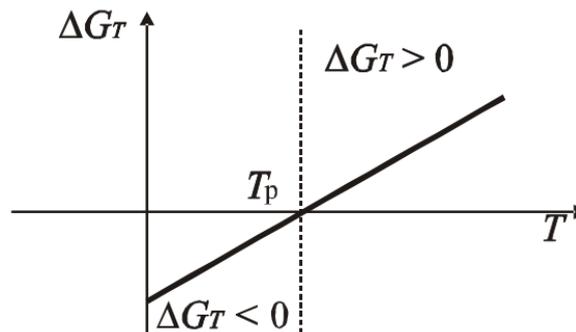
Энтропия, характеризующая степень неупорядоченности в системе, уменьшается, так как из наиболее неупорядоченной газовой фазы образуется наиболее упорядоченная — кристаллическая.

Равновесие устанавливается при условии, что $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0$. Отсюда температура, при которой это происходит:

$$T_p = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-176,9}{-0,1606} = 1101 \text{ К.}$$

В данной реакции $\Delta H^\circ < 0$, а $(-T \cdot \Delta S^\circ) > 0$. Следовательно, ΔG° может быть отрицательным при относительно низких температурах. Самопроизвольное протекание реакции возможно при температурах $T < T_p$.

Данный вывод достаточно легко и наглядно вытекает из графического представления температурной зависимости энергии Гиббса реакции:



Пример 3.5. Какое из перечисленных соединений $\text{HF}_{(г)}$, $\text{HCl}_{(г)}$ и $\text{HBr}_{(г)}$, находящихся в стандартном состоянии, является наиболее термически устойчивым, т.е. будет разлагаться при более высоких температурах?

Решение. Тепловые эффекты реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях, равны по величине и противоположны по знаку. Это означает, что если известны стандартные теплоты образования данных соединений (см. Приложение 12), то энтальпии разложения этих соединений будут равны, но противоположны по знаку энтальпии образования. Чем прочнее молекула, тем больше энергии необходимо затратить на ее разложение.

Итак: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HF}_{(г)}) = -270,70 \text{ кДж/моль}$,

$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HCl}_{(г)}) = -92,30 \text{ кДж/моль}$,

$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HBr}_{(г)}) = -36,24 \text{ кДж/моль}$.

Из трех соединений наиболее устойчивым является $\text{HF}_{(г)}$, так как на разложение 1 моль этого соединения потребуется наибольшее количество теплоты, т.е. 270,70 кДж теплоты

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HF}_{(г)}) = -\Delta_{\text{разлож}} H_{298}^\circ(\text{HF}_{(г)}).$$

Пример 3.6. Определите константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$ при 400 К. Зависимостью ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакции от температуры пренебречь.

Решение. Для расчета изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции выпишем табличные значения стандартных энтальпий образования и энтропий всех веществ, участвующих в реакции (см. Приложение 12):

	$\text{N}_2\text{O}_{4(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$	
$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{ кДж/моль}$	9,66	33,50
$S_{298}^\circ, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	304,3	240,46

Изменение энтальпии реакции по (2.4):

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{NO}_{2(г)}) - 1 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{N}_2\text{O}_{4(г)})$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \cdot 33,50 - 9,66 = +57,34 \text{ кДж} = +57340 \text{ Дж}.$$

Реакция эндотермическая, поскольку $\Delta H_{298}^\circ > 0$.

Изменение энтропии реакции по (2.6):

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \cdot S_{298}^\circ(\text{NO}_{2(г)}) - 1 \cdot S_{298}^\circ(\text{N}_2\text{O}_{4(г)})$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \cdot 240,46 - 304,3 = +176,6 \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 57340 - 400 \cdot 176,6 = -13300 \text{ Дж}.$$

Для определения константы равновесия K_p воспользуемся уравнением (2.17):

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_{400}^\circ}{RT}} = e^{\frac{-(-13300)}{8,314 \cdot 400}} = 54,6$$

4. Химическая кинетика. Химическое равновесие

Пример 4.1. За 1 с в единице реакционного пространства по трем реакциям образуется 66 г CO_2 , 68 г H_2S и 51 г NH_3 . Скорость образования какого вещества больше?

Решение. Найдем количество вещества в моль каждого из продуктов реакций:

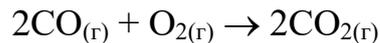
$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{66}{12 + 2 \cdot 16} = 1,5 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{m(\text{H}_2\text{S})}{M(\text{H}_2\text{S})} = \frac{68}{2 \cdot 1 + 32} = 2,0 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} = \frac{51}{14 + 3 \cdot 1} = 3,0 \text{ моль}.$$

В соответствие с уравнением (2.8): $\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau}$ делаем вывод, что скорость образования NH_3 больше, чем скорость образования CO_2 и H_2S .

Пример 4.2. Во сколько раз изменится скорость реакции



а) при увеличении давления в системе в 10 раз? б) при увеличении концентрации CO в 4 раза и уменьшении концентрации кислорода в 8 раз?

Решение. а) Предположим, что рассматриваемая реакция является элементарной, т.е. для нее справедлив закон действующих масс (см. уравнение (2.11)):

$$v_1 = k \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2).$$

Для газообразных веществ кинетическое уравнение может быть записано в виде (см. уравнение (2.13)):

$$v_1 = kp^2(\text{CO})p(\text{O}_2).$$

После увеличения давления в системе в 10 раз парциальное давление каждого из реагентов возрастет также в 10 раз, т.е.

$$v_2 = k(10p(\text{CO}))^2(10p(\text{O}_2)) = 1000kp^2(\text{CO})p(\text{O}_2).$$

$$\text{Отсюда } \frac{v_2}{v_1} = \frac{1000kp^2(\text{CO})p(\text{O}_2)}{kp^2(\text{CO})p(\text{O}_2)} = 1000.$$

Следовательно, скорость реакции увеличится в 1000 раз.

б) После увеличения концентрации CO в 4 раза и уменьшении концентрации кислорода в 8 раз скорость реакции будет равна:

$$v_2 = k(4c(\text{CO}))^2 \cdot \left(\frac{1}{8}c(\text{O}_2)\right) = 2k \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2).$$

$$\text{Отсюда } \frac{v_2}{v_1} = \frac{2kc^2(\text{CO})c(\text{O}_2)}{kc^2(\text{CO})c(\text{O}_2)} = 2. \text{ Следовательно, скорость реакции}$$

увеличится в 2 раза.

Пример 4.3. При повышении температуры на 40°C скорость реакции увеличилась в 25 раз. Найти температурный коэффициент скорости реакции и определить, во сколько раз уменьшится скорость реакции при понижении температуры на 15°C?

Решение. В соответствии с правилом Вант-Гоффа (уравнение (2.15))

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}},$$

$$25 = \gamma^{\frac{40}{10}} = \gamma^4.$$

Тогда $\gamma = \sqrt[4]{25} = 2,24$.

При понижении температуры на 15°C скорость реакции уменьшается в

$$\frac{v_2}{v_1} = 2,24^{\frac{15}{10}} = 2,24^{1,5} = 3,35 \text{ раза.}$$

Пример 4.4. Запишите выражение для константы химического равновесия гетерогенной химической реакции



В каком направлении сместится равновесие данной химической реакции при повышении температуры? При увеличении давления в системе?

Решение. Константу гетерогенного химического равновесия можно записать через отношение равновесных концентраций (уравнение (2.16)) или равновесных парциальных давлений газообразных реагентов:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2]},$$

$$K_p = \frac{p^2(\text{HI})}{p(\text{H}_2)}.$$

По принципу Ле-Шателье, при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т.е. вправо, в сторону прямой реакции.

При увеличении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущую с образованием меньшего количества газообразных веществ, что приводит к уменьшению давления в системе. В данном случае по прямой реакции образуется 2 моль газообразных веществ, а по обратной — 1 моль. Следовательно, при увеличении давления равновесие сместится влево, в сторону обратной реакции.

Пример 4.5. Для гетерогенной химической реакции (см. пример 4.4) рассчитайте значения равновесных концентраций участников реакции, если исходная концентрация водорода составляла 1 моль/л, $K_c = 0,2$.

Решение. Пусть к моменту установления равновесия прореагировало x моль/л водорода. Тогда, согласно стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции, образовалось $2x$ моль/л йодида водорода HI, концентрация твердого реагента не изменилась.

Расчет равновесных концентраций всех веществ, участвующих в реакции, удобно вести, если данные занесены в таблицу (концентрацию твердого реагента, не изменяющуюся в ходе реакции, не указываем):

	$H_{2(г)}$	+ $I_{2(к)}$	\rightleftharpoons	$2HI_{(г)}$
c_0 , моль/л начальная концентрация	1			–
$\pm \Delta c$, моль/л изменение концентрации в ходе реакции («+» для продуктов, «–» для исходных веществ)	x			$2x$
c_p , моль/л равновесная концентрация, ($c_p = c_0 \pm \Delta c$)	$1 - x$			$2x$

Запишем константу гетерогенного равновесия через равновесные концентрации газообразных реагентов

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]} = \frac{(2x)^2}{1-x} = 0,2.$$

Решая квадратное уравнение, рассчитаем количество прореагировавшего водорода (x моль/л): $x_1 = 0,2$, $x_2 = -0,25$. Отрицательное значение x не подходит по смыслу (величина концентрации не может быть отрицательным числом). Следовательно, равновесные концентрации реагентов гетерогенной химической реакции составляют:

$$[H_2] = (1 - x) = 1 - 0,2 = 0,8 \text{ моль/л,}$$

$$[HI] = 2x = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль/л.}$$

5. Окислительно-восстановительные реакции

Пример 5.1. Исходя из значений степеней окисления хрома и селена в соединениях: K_2CrO_4 , Cr, Cr_2O_3 , $Na_2Cr_2O_7$, SeO_3 , Na_2Se , Se, определите, какие из приведенных веществ в ходе ОВР могут проявлять а) только окислительные свойства; б) только восстановительные свойства; в) как окислительные, так и восстановительные свойства?

Решение. Определим степени окисления хрома и селена в приведенных соединениях, исходя из того, что молекула (или атом) в целом электронейтральная частица:



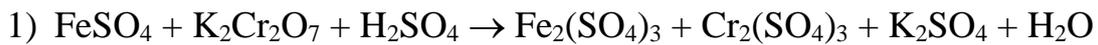
Только окислительные свойства могут проявлять вещества, содержащие атомы элемента в высшей степени окисления. Высшая степень окисления

хрома (подгруппа VIB, валентные электроны $4s^13d^5$) и селена (подгруппа VIA, валентные электроны $4s^24p^4$) равна +6, так как атом каждого из этих элементов может отдать 6 электронов. Хром и селен имеют высшую степень окисления +6 в соединениях: $K_2^+Cr^{+6}O_4^{-2}$; $Na_2^+Cr_2^{+6}O_7^{-2}$; $Se^{+6}O_3^{-2}$.

Только восстановительные свойства могут проявлять вещества, содержащие атомы элемента в низшей степени окисления. До образования устойчивой октетной структуры $4s^24p^6$ атому селена не хватает двух электронов. Принимая два электрона, атом селена проявляет неметаллические свойства, приобретая низшую степень окисления -2. Металлы, к которым относится хром, в нулевой степени окисления могут только отдавать электроны, но не могут их принимать. Поэтому низшая степень окисления хрома равна нулю. Хром и селен имеют низшую степень окисления в соединениях: Cr^0 ; $Na_2^+Se^{-2}$.

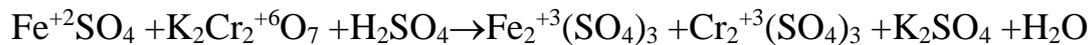
Как окислительные, так и восстановительные свойства проявляют соединения, в которых атомы элемента находятся в промежуточных степенях окисления: $Cr_2^{+3}O_3^{-2}$; Se^0 .

Пример 5.2. ОВР протекают по схемам:



Для каждой реакции укажите: а) окислитель и восстановитель; б) процесс окисления и восстановления. Составьте электронные уравнения и на их основании расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях, если в Приложении имеются необходимые для расчета данные.

Решение. 1) Расставим степени окисления элементов в схеме реакции и определим характер процессов их изменения:

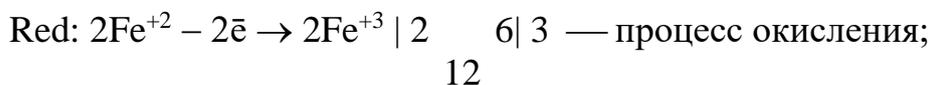


$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ — повышение степени окисления; процесс окисления. Этот элемент выполняет роль восстановителя (Red).

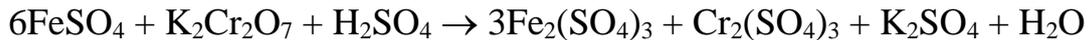
$Cr^{+6} \rightarrow Cr^{+3}$ — понижение степени окисления; процесс восстановления. Этот элемент выполняет роль окислителя (Ox).

В данной реакции окислитель и восстановитель находятся в составе разных молекул. Такие реакции называют межмолекулярными.

Составляем электронные уравнения (коэффициенты удваиваем, так как в каждом моль $K_2Cr_2^{+6}O_7$, $Cr_2^{+3}(SO_4)_3$, $Fe_2^{+3}(SO_4)_3$ содержатся по два моль Cr^{+6} , Cr^{+3} , Fe^{+3} соответственно):



Подставляем эти коэффициенты в уравнение реакции:

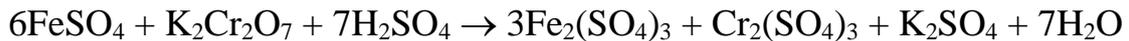


Остальные коэффициенты перед участниками реакции подбираем в следующем порядке:

– перед катионами металлов, не участвовавших в ОВР, т.е. не изменивших свою степень окисления (в данной реакции катион K^+);

– перед анионами кислотных остатков, не участвовавших в ОВР (в данной реакции анион SO_4^{2-});

– перед катионами водорода (H^+).



Окончательная проверка правильности подбора коэффициентов проводится по балансу атомов кислорода: $6 \cdot 4 + 7 + 7 \cdot 4 = 3 \cdot 3 \cdot 4 + 4 \cdot 3 + 4 + 7$;
 $59 = 59$.

Возможность самопроизвольного протекания реакции определяем по знаку ЭДС, которую рассчитываем по формуле (3.1) (см. Приложение 14):

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}} = +1,33 - 0,77 = +0,56 \text{ В.}$$

Так как $E^{\circ} > 0$, данная реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении при стандартных условиях.

2) В результате аналогичных действий получим:



В данной реакции 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 $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$). ОВР такого типа называются реакциями диспропорционирования.

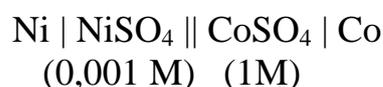
Расставляем коэффициенты в уравнении реакции:



Проверяем баланс по кислороду: $3 \cdot 4 + 2 = 2 \cdot 4 + 2 + 4$
 $14 = 14$.

6. Электродные потенциалы. Гальванические элементы

Пример 6.1. Опишите работу гальванического элемента (в скобках приведены молярные концентрации растворов соответствующих солей):



Для расчета электродных потенциалов используйте данные Приложения 13.

Решение. Описание работы гальванического элемента проведем по следующей схеме.

1) По величинам ОВ-потенциалов определим, какой из электродов будет выполнять роль анода, а какой — роль катода.

ОВ-потенциал никелевого электрода рассчитаем по уравнению Нернста (см. уравнение (3.6)):

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Ni}^{2+}] = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg(0,001) = -0,25 + \frac{0,059}{2} (-3) = -0,34 \text{ В.}$$

ОВ-потенциал кобальтового электрода равен стандартному ОВ-потенциалу: $\varphi^{\circ}_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,28 \text{ В.}$

Никелевый электрод, как электрод с более низким значением электродного потенциала, является анодом, а кобальтовый электрод — катодом.

2) Запишем уравнения полуреакций, протекающих на аноде и катоде при работе гальванического элемента, и суммарное уравнение токообразующей реакции в ионно-молекулярном и молекулярном виде:

Анод: $\text{Ni}^{\circ} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ — процесс окисления;

Катод: $\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Co}^{\circ}$ — процесс восстановления.

Ионно-молекулярное уравнение: $\text{Ni}^{\circ} + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{\circ}$.

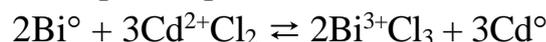
Молекулярное уравнение: $\text{Ni} + \text{CoSO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{Co}$.

3) Рассчитаем значение ЭДС гальванического элемента (см. уравнение (4.1)):

$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = -0,28 - (-0,34) = +0,06 \text{ В.}$$

Пример 6.2. В каком направлении может самопроизвольно протекать реакция $2\text{Bi} + 3\text{CdCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{BiCl}_3 + 3\text{Cd}$? Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает эта реакция. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное ионно-молекулярное уравнение. Определите ЭДС гальванического элемента при концентрациях потенциалобразующих ионов в анодном и катодном пространстве, равных 1 моль/л.

Решение. Окислительно-восстановительная реакция возможна, если потенциал предполагаемого окислителя больше потенциала предполагаемого восстановителя: $\varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}}$. Для прямой реакции

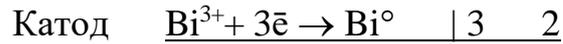
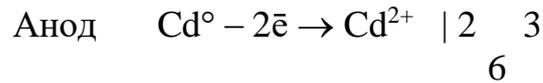


Окислителем должен являться ион Cd^{2+} , а восстановителем — металлический висмут Bi° . Однако соотношение их электродных потенциалов (см. Приложение 13): $\varphi^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 \text{ В} < \varphi^{\circ}_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = +0,22 \text{ В}$, т.е. электродный потенциал предполагаемого окислителя оказывается меньше потенциала предполагаемого восстановителя: $\varphi_{\text{Ox}} < \varphi_{\text{Red}}$. Прямая реакция невозможна.

Для обратной реакции окислителем является ион Bi^{3+} , а восстановителем — металлический кадмий Cd° , т.е. $\varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}}$. Возможно самопроизвольное протекание обратной реакции

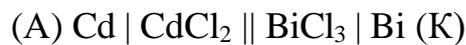


В гальваническом элементе на аноде (Cd) протекает процесс окисления кадмия, а на катоде (Bi) — процесс восстановления ионов Bi^{3+} :



Суммарная токообразующая реакция: $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{Cd} \rightarrow 2\text{Bi} + 3\text{Cd}^{2+}$

Схема гальванического элемента:

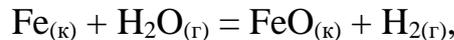


ЭДС гальванического элемента:

$$E^\circ = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = \varphi_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^\circ - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = +0,22 - (-0,40)\text{В} = 0,62\text{В}.$$

7. Коррозия и защита металлов

Пример 7.1. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из низкоуглеродистой стали, протекающей по реакции



если это изделие эксплуатируется при 700°C под действием водяного пара с относительным давлением $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ и $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$.

Решение. Условием протекания реакции является $\Delta G < 0$. Энергия Гиббса для указанного процесса зависит от парциального давления окислительного компонента $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ при $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ следующим образом (см. уравнение (4.6)):

$$\Delta G_{T,\text{корр}} = \Delta G_{T,\text{корр}}^\circ - RT \ln \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Стандартное значение энергии Гиббса $\Delta G_{T,\text{корр}}^\circ$ при температуре $T = 273 + 700 = 973\text{ К}$ можно рассчитать по формуле (2.7):

$$\Delta G_{T,\text{корр}}^\circ = \Delta H_{T,\text{корр}}^\circ - T \cdot \Delta S_{T,\text{корр}}^\circ.$$

Учитывая, что $\Delta H_{T,\text{корр}}^\circ$ и $\Delta S_{T,\text{корр}}^\circ$ слабо зависят от температуры, запишем

$$\Delta G_{973,\text{корр}}^\circ = \Delta H_{298,\text{корр}}^\circ - 973 \cdot \Delta S_{298,\text{корр}}^\circ,$$

где $\Delta H_{298,\text{корр}}^\circ$ и $\Delta S_{298,\text{корр}}^\circ$ определены по закону Гесса (см. уравнения (2.4) и (2.6)) для заданной реакции:

$$\Delta H_{298, \text{корр.}}^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{FeO}_{(к)}) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(г)}) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Fe}_{(к)}) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}),$$

$$\Delta H_{298, \text{корр.}}^{\circ} = -265,5 + 0 - 0 - (-241,8) = -24,7 \text{ кДж} = -24700 \text{ Дж},$$

$$\Delta S_{298, \text{корр.}}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(\text{FeO}) + S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) - (S_{298}^{\circ}(\text{Fe}) - S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})),$$

$$\Delta S_{298, \text{корр.}}^{\circ} = 54,0 + 130,6 - (27,2 - 188,7) = -31,3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G_{973, \text{корр.}}^{\circ} = -24700 - 973 \cdot (-31,3) = +5754,9 \text{ Дж}.$$

$$\Delta G_{973, \text{корр.}} = 5754,9 - 8,314 \cdot 973 \cdot \ln 6 = -8739,6 \text{ Дж}.$$

Таким образом, $\Delta G_{973, \text{корр.}} < 0$, и газовая коррозия изделия из низкоуглеродистой стали при 700°C , относительных давлениях $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ и $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ возможна.

Пример 7.2. Для предыдущей задачи определите диапазон относительных парциальных давлений водяного пара $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ и диапазон температур для стандартных состояний, при которых коррозия невозможна.

Решение. Газовая коррозия не протекает, если $\Delta G_{T, \text{корр.}}^{\circ} > 0$. Диапазон относительных парциальных давлений можно определить из уравнения (2.18):

$$\ln \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} < \frac{\Delta G_{T, \text{корр.}}^{\circ}}{RT},$$

Откуда следует, что искомая величина $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$ зависит от температуры.

Например, для 700°C ($T = 273 + 700 = 973 \text{ К}$) коррозия не может протекать при следующих $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$: $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} < e^{5754,9/(8,314 \cdot 973)} = 2,04$.

При 700°C и давлении водяного пара $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} > 2,04$ коррозия протекает. С ростом температуры давление водяного пара, с которого начинается коррозия, уменьшается.

Диапазон температур, при которых коррозия невозможна при стандартных состояниях компонентов, можно определить из приближенного соотношения:

$$T < \frac{\Delta H_{298, \text{корр.}}^{\circ}}{\Delta S_{298, \text{корр.}}^{\circ}} = \frac{-24700}{-31,3} = 789,14 \text{ К}.$$

Пример 7.3. Возможна ли электрохимическая коррозия олова (Sn) в водном растворе при контакте с воздухом при 25°C , если $\text{pH} = 6$? Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода? Принять $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$; $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,21$.

Решение. Используя данные Приложения 13, найдем стандартный электродный потенциал олова: $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = -0,136$ В. По уравнению Нернста (3.8) и (3.10) определим равновесные потенциалы вероятных окислителей (H^+ и O_2) при 25°C , если $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ и $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,21$:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 6 = -0,354 \text{ В},$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} = 1,23 + 0,0147 \lg 0,21 - 0,059 \text{pH} = 1,23 - 0,01 - 0,059 \cdot 6 = 0,866 \text{ В}.$$

Рассчитаем ЭДС предполагаемых коррозионных микроэлементов по (4.1):

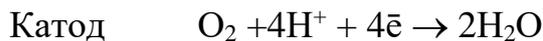
$$E^I = E_{\text{K}}(\text{H}_2) - E_{\text{A}} = -0,354 - (-0,136) = -0,128 \text{ В} < 0.$$

Так как $E^I < 0$ коррозия с выделением водорода невозможна.

$$E^{II} = E_{\text{K}}(\text{O}_2) - E_{\text{A}} = 0,866 - (-0,136) = 1,002 \text{ В} > 0.$$

Так как $E^{II} > 0$ коррозия с поглощением кислорода возможна.

Таким образом, уравнения реакций анодного и катодного процессов выглядят следующим образом (среда кислая):



Для выяснения диапазона значений pH, при которых возможна коррозия с водородной деполяризацией, решим неравенство:

$$E^I = E_{\text{K}}(\text{H}_2) - E_{\text{A}} > 0.$$

После подстановки значений электродных потенциалов получим:

$$-0,059 \cdot \text{pH} - (-0,136) > 0.$$

Отсюда следует, что при значениях $\text{pH} < 0,136/0,059 = 2,3$ идет процесс с выделением водорода.

Пример 7.4. Определите, будет ли корродировать медь (Cu) с выделением водорода при его относительном давлении $\bar{p}_{\text{H}_2} = 0,1$ в кислом деаэрированном (без содержания кислорода) растворе CuSO_4 с $\text{pH}=0$.

Решение. Стандартный потенциал меди (см. Приложение 13) составляет $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34$ В. Потенциал водородного электрода рассчитаем по уравнению Нернста (3.8):

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}$$

После подстановки $\text{pH} = 0$ и $\bar{p}_{\text{H}_2} = 0,1$, получим $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = +0,0295$ В.

ЭДС коррозионного гальванического элемента:

$$E = E_{\text{K}}(\text{H}_2) - E_{\text{A}} = +0,0295 - 0,34 = -0,31 \text{ В} < 0,$$

следовательно, коррозия меди с выделением водорода не протекает.

Пример 7.4. Стальное изделие имеет цинковое покрытие. Какой из металлов будет окисляться при частичном разрушении материала покрытия в нейтральной среде с $\text{pH} = 7$? Опишите анодный и катодный процессы. Рассчитайте ЭДС коррозионного гальванического элемента для стандартного состояния. При каких значениях pH прекратится процесс выделения водорода?

Решение. В соответствии с Приложением 13 стандартный потенциал цинка составляет $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$, а потенциал железа $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$. Учитывая, что электродный потенциал цинка более отрицателен, делаем вывод, что цинковое покрытие является анодным покрытием. При этом железо не будет принимать участие в анодном процессе, т.е. не будет корродировать:



Равновесные потенциалы водорода и кислорода при их парциальных давлениях, равных 1, определяем по уравнениям (3.8) и (3.10):

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В},$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = +0,814 \text{ В}.$$

ЭДС коррозионных микроэлементов равны:

$$E^I = E_{\text{к}}(\text{H}_2) - E_{\text{А}} = -0,413 - (-0,76) = 0,35 \text{ В} > 0.$$

Так как $E^I > 0$, процесс с выделением водорода возможен (среда нейтральная):



$$E^{II} = E_{\text{к}}(\text{O}_2) - E_{\text{А}} = 0,814 - (-0,76) = 1,574 \text{ В} > 0.$$

Так как $E^{II} > 0$, процесс с поглощением кислорода также возможен:



Процесс выделения водорода прекратится при $\text{pH} < 12,9$, что следует из неравенства $E^I < 0$, т.е. $-0,059 \cdot \text{pH} - (-0,76) < 0$. При этом процесс коррозии цинка с поглощением кислорода будет иметь место при любых значениях pH .

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Методические указания

К решению задач контрольного задания следует приступать только после изучения соответствующего раздела курса. Перед выполнением контрольной работы следует ознакомиться с ходом решения аналогичных задач по учебной литературе. Рекомендуется анализировать значения параметров задачи (исходные и вычисленные): они также содержат полезную информацию.

Задачи по каждой теме выбираются по варианту, предложенному преподавателем. Работы, выполненные не по своему варианту, не рассматриваются.

Тетрадь для контрольной работы должна быть подписана следующим образом:

Тетрадь
для контрольной работы
по курсу "Химия и материаловедение"
студента группы _____
факультета _____
Ф.И.О. _____
Вариант № _____

При оформлении контрольных задач необходимо соблюдать следующие условия:

1. Выписывать условие задач и исходные данные.
2. Решение задач сопровождать кратким пояснительным текстом, в котором указывать, какие величины подставляются в формулу и откуда они берутся (из условия задачи, из справочника или были определены выше).
3. Вычисления проводить в единицах СИ, показывать ход решения. После решения задачи нужно дать краткий анализ полученных результатов и сделать выводы. Всегда, если это возможно, необходимо осуществлять контроль своих действий и оценивать достоверность полученных числовых данных.
4. В конце работы привести список использованной литературы и поставить свою подпись.
5. Для письменных замечаний рецензента оставлять чистые поля в тетради и чистые 1-2 страницы в конце работы.
6. Исправления по замечаниям рецензента должны быть записаны отдельно на чистых листах в той же тетради после заголовка "Исправления по замечаниям".
7. Работа, в которой вышеназванные пункты не выполнены, не проверяется.

1. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Задача 1. Вещество А реагирует с веществом В, при этом одним из продуктов реакции является вещество D.

1) Напишите уравнение реакции, подберите стехиометрические коэффициенты.

2) Определите количество образовавшегося продукта D (его массу $m(D)$, если образуется твердое (т) вещество или вещество в растворе (р), или его объем $V(D)$, если образуется газообразное (г) вещество) с учетом выхода продукта $B(D)$.

Исходные данные, необходимые для решения задачи, выберите из таблицы 1.

Таблица 1

№ варианта	A	$m(A)$, г	B	$m(B)$, г	D	$B(D)$, %
1.1	хлорид титана(IV)	90	магний	90	титан (т)	10
1.2	оксид меди(II)	75	водород	75	медь (т)	15
1.3	оксид железа(III)	120	алюминий	120	железо (т)	20
1.4	серная кислота	100	алюминий	100	водород (г)	30
1.5	оксид серы(IV)	25	кислород	25	оксид серы(VI) (г)	25
1.6	водород	40	азот	40	аммиак (г)	35
1.7	угольная кислота	50	гидроксид натрия	50	карбонат натрия (р)	40
1.8	серная кислота	110	гидроксид калия	110	сульфат калия (р)	45
1.9	азотная кислота	60	гидроксид бария	60	нитрат бария (р)	50
1.10	сульфид калия	15	серная кислота	15	сероводород (г)	55
1.11	хлорид меди(II)	45	гидроксид калия	45	гидроксид меди(II) (т)	60
1.12	кремниевая кислота	70	гидроксид бария	70	силикат бария (т)	65
1.13	кислород	150	азот	150	оксид азота(IV) (г)	70
1.14	сульфат калия	130	хлорид магния	130	сульфат магния (р)	75
1.15	сульфит натрия	30	соляная кислота	30	оксид серы(VI) (г)	80
1.16	соляная кислота	55	сульфид аммония	55	сероводород (г)	85
1.17	гидроксид бария	65	серная кислота	65	сульфат бария (т)	90
1.18	соляная кислота	80	нитрат серебра	80	хлорид серебра (т)	95
1.19	ортофосфат натрия	20	хлорид магния	20	ортофосфат магния (т)	78
1.20	хлорид кальция	75	карбонат калия	75	карбонат кальция (т)	64
1.21	хлорид алюминия	40	нитрат серебра	40	хлорид серебра (т)	56
1.22	гидроксид магния	110	азотная кислота	110	нитрат магния (р)	68
1.23	соляная кислота	60	сульфид цинка	60	сероводород (г)	42
1.24	гидроксид цинка	90	азотная кислота	90	нитрат цинка (р)	86
1.25	оксид хрома(III)	45	кальций	45	хром (т)	67
1.26	карбонат бария	160	серная кислота	160	оксид углерода(VI) (г)	59
1.27	аммиак	200	хлороводород	200	хлорид аммония (т)	63
1.28	гидроксид цинка	80	гидроксид натрия	80	цинкат натрия (р)	66
1.29	хлорид хрома(III)	35	гидроксид бария	35	гидроксид хрома(III) (т)	77
1.30	нитрат алюминия	10	гидроксид калия	10	гидроксид алюминия (т)	79

2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Задача 2. Выберите исходные данные в таблице 2 и приведите обоснованные ответы на вопросы.

1) Один из изотопов указанного элемента имеет массовое число A . Каков заряд ядра его атома? Сколько электронов находится на всех электронных оболочках атома? Сколько протонов и нейтронов содержит ядро атома этого изотопа?

2) Напишите полную и сокращенную электронные формулы невозбужденного атома этого элемента, приведите графическую схему распределения электронов по квантовым ячейкам валентного уровня.

3) К какому семейству относится элемент?

4) Чему равен суммарный спин электронов в невозбужденном состоянии атома элемента?

5) Сколько всего электронов с орбитальным квантовым числом l имеется в атоме элемента?

6) Укажите высшую и низшую степени окисления элемента в соединениях.

7) Напишите формулы оксида и гидроксида элемента в высшей степени окисления.

Таблица 2

№ варианта	Элемент	A	l	№ варианта	Элемент	A	l
2.1	$_{53}\text{I}$	127	2	2.16	$_{16}\text{S}$	38	1
2.2	$_{25}\text{Mn}$	55	2	2.17	$_{42}\text{Mo}$	100	1
2.3	$_{28}\text{Ni}$	58	1	2.18	$_{24}\text{Cr}$	50	1
2.4	$_{27}\text{Co}$	59	2	2.19	$_{28}\text{Ni}$	64	2
2.5	$_{35}\text{Br}$	79	1	2.20	$_{20}\text{Ca}$	48	0
2.6	$_{42}\text{Mo}$	98	2	2.21	$_{29}\text{Cu}$	63	1
2.7	$_{24}\text{Cr}$	53	2	2.22	$_{22}\text{Ti}$	50	0
2.8	$_{16}\text{S}$	32	1	2.23	$_{30}\text{Zn}$	67	1
2.9	$_{17}\text{Cl}$	35	1	2.24	$_{50}\text{Sn}$	124	1
2.10	$_{7}\text{N}$	15	0	2.25	$_{34}\text{Se}$	82	2
2.11	$_{14}\text{Si}$	29	1	2.26	$_{16}\text{S}$	36	0
2.12	$_{22}\text{Ti}$	48	2	2.27	$_{26}\text{Fe}$	54	2
2.13	$_{34}\text{Se}$	78	1	2.28	$_{14}\text{Si}$	30	0
2.14	$_{20}\text{Ca}$	43	1	2.29	$_{38}\text{Sr}$	87	2
2.15	$_{50}\text{Sn}$	118	2	2.30	$_{28}\text{Ni}$	61	0

3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Задача 3. Для реакции, приведенной в таблице 3, выполните следующие задания:

1) рассчитайте стандартную энтальпию и стандартную энтропию химической реакции;

2) определите, в каком направлении (прямом или обратном) будет протекать реакции при 298 К и указанной температуре t , если все ее участники находятся в стандартном состоянии;

3) рассчитайте температуру T_p , при которой равновероятны оба направления реакции. Укажите, при каких температурах, выше или ниже рассчитанной, более вероятно протекание реакции в прямом направлении;

4) определите константу равновесия реакции при температуре t . Зависимостью ΔH_T° и ΔS_T° реакции от температуры пренебречь.

Таблица 3

№ варианта	Уравнение реакции	t , °C	№ варианта	Уравнение реакции	t , °C
3.1	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{к})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{r})}$	400	3.16	$\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	800
3.2	$\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{r})}$	300	3.17	$\text{MgO}_{(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	650
3.3	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	550	3.18	$\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_{2(\text{к})}$	500
3.4	$2\text{PbO}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{2(\text{к})}$	200	3.19	$\text{MgCO}_{3(\text{к})} \rightleftharpoons \text{MgO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})}$	750
3.5	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$	350	3.20	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	1150
3.6	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{r})}$	950	3.21	$4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	230
3.7	$\text{PCl}_{5(\text{r})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$	600	3.22	$2\text{C}_2\text{H}_2_{(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 4\text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	2500
3.8	$2\text{NO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})}$	800	3.23	$8\text{Al}_{(\text{к})} + 3\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} \rightleftharpoons 9\text{Fe}_{(\text{к})} + 4\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	2500
3.9	$\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	650	3.24	$2\text{SnO}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{к})} + \text{SnO}_{2(\text{к})}$	400
3.10	$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{SO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 3\text{S}_{(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	500	3.25	$\text{CH}_{4(\text{r})} + 4\text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CCl}_{4(\text{r})} + 4\text{HCl}_{(\text{r})}$	3000
3.11	$\text{C}_{(\text{к})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{r})}$	750	3.26	$\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{HI}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{I}_{2(\text{к})} + 2\text{HCl}_{(\text{r})}$	550
3.12	$2\text{NH}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$	150	3.27	$2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$	200
3.13	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$	230	3.28	$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{к})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})}$	350
3.14	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	480	3.29	$\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{к})}$	1000
3.15	$\text{I}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})} + \text{S}_{(\text{ромб})}$	640	3.30	$\text{C}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$	800

4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Задача 4. Проведите анализ предложенной в таблице 4 гетерогенной химической реакции:

- 1) запишите кинетическое уравнение для прямой и обратной реакций;
- 2) определите, как изменится скорость данной химической реакции при повышении давления в системе в N раз;
- 3) напишите выражение константы K_c и K_p гетерогенного химического равновесия для приведенной гетерогенной химической реакции;
- 4) вычислите константу гетерогенного химического равновесия K_p при 298 и 800 К, оцените, в какую сторону сместится равновесие данной системы при повышении температуры;

5) нарушится ли равновесие в изучаемой системе, если общее давление в системе уменьшится?

Таблица 4

№ варианта	Уравнение реакции	<i>N</i>	№ варианта	Уравнение реакции	<i>N</i>
4.1	$ZnO_{(к)} + H_{2(г)} \rightleftharpoons Zn_{(к)} + H_2O_{(г)}$	2	4.16	$CO_{2(г)} + C_{(к)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$	2
4.2	$MgO_{(к)} + H_{2(г)} \rightleftharpoons Mg_{(к)} + H_2O_{(г)}$	3	4.17	$2Ag_{(к)} + Cl_{2(г)} \rightleftharpoons 2AgCl_{(к)}$	3
4.3	$CaO_{(к)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons Ca(OH)_{2(к)}$	4	4.18	$C_{(к)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{(г)} + H_{2(г)}$	4
4.4	$MgO_{(к)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons MgCO_{3(к)}$	3	4.19	$2PbO_{(к)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2PbO_{2(к)}$	3
4.5	$2H_2O_{(ж)} + 2SO_{2(г)} \rightleftharpoons 2H_2S_{(г)} + 3O_{2(г)}$	4	4.20	$4Fe_{(к)} + 3O_{2(г)} \rightleftharpoons 2Fe_2O_{3(к)}$	4
4.6	$2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons 4HCl_{(г)} + O_{2(г)}$	2	4.21	$Ca_{(к)} + 2H_2O_{(г)} \rightleftharpoons Ca(OH)_{2(к)} + H_{2(г)}$	2
4.7	$CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons CH_{4(г)} + 2O_{2(г)}$	2	4.22	$FeO_{(к)} + H_{2(г)} \rightleftharpoons Fe_{(к)} + H_2O_{(г)}$	3
4.8	$2Mg_{(к)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons 2MgO_{(к)} + C_{(к)}$	3	4.23	$Si_{(к)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons SiO_{2(к)}$	4
4.9	$2Al_{(к)} + 3Cl_{2(г)} \rightleftharpoons 2AlCl_{3(к)}$	4	4.24	$FeO_{(к)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons Fe_{(к)} + CO_{2(г)}$	4
4.10	$ZnO_{(к)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons ZnCO_{3(к)}$	3	4.25	$3S_{(ромб)} + 2H_2O_{(г)} \rightleftharpoons 2H_2S_{(г)} + SO_{2(г)}$	2
4.11	$I_{2(к)} + 2HCl_{(г)} \rightleftharpoons Cl_{2(г)} + 2HI_{(г)}$	4	4.26	$C_{(к)} + 2H_{2(г)} \rightleftharpoons CH_{4(г)}$	3
4.12	$2Fe_{(к)} + 3H_2O_{(г)} \rightleftharpoons Fe_2O_{3(к)} + 3H_{2(г)}$	2	4.27	$Ag_{(к)} + 2HCl_{(г)} \rightleftharpoons 2AgCl_{(к)} + H_{2(г)}$	4
4.13	$S_{(ромб)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons SO_{2(г)}$	3	4.28	$2HI_{(г)} + S_{(ромб)} \rightleftharpoons I_{2(г)} + H_2S_{(г)}$	3
4.14	$CaO_{(к)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons CaCO_{3(к)}$	4	4.29	$Fe_2O_{3(к)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2Fe_{(к)} + 3H_2O_{(г)}$	4
4.15	$CuO_{(к)} + H_{2(г)} \rightleftharpoons Cu_{(к)} + H_2O_{(г)}$	4	4.30	$I_{2(к)} + H_2S_{(г)} \rightleftharpoons 2HI_{(г)} + S_{(ромб)}$	3

5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Задача 5. Окислительно-восстановительные реакции протекают по приведенным схемам. Для реакций в таблице 5:

1) укажите окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, а какое — восстанавливается;

2) составьте электронные уравнения и на основании их расставьте коэффициенты в уравнениях реакций;

3) при наличии данных в Приложении 14 определите возможность самопроизвольного протекания реакций в прямом направлении.

Таблица 5

№ варианта	Схемы реакций
5.1	$\text{Ge} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{GeO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
5.2	$\text{MgH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2$
	$\text{Si} + \text{HNO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
5.3	$\text{Ge} + \text{KOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{GeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{HCl} + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5.4	$\text{Mn(NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{P} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{KCl}$
5.5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
5.6	$\text{Si} + \text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{HNO}_3 + \text{Bi} \rightarrow \text{NO} + \text{Bi(NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$
5.7	$\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5.8	$\text{PH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
5.9	$\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
	$\text{HNO}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Al(NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5.10	$\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$
5.11	$\text{Mn(OH)}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
5.12	$\text{NaNO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{HNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Zn(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
5.13	$\text{CaH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$
	$\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
5.14	$\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H[AuCl}_4] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
5.15	$\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$
5.16	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{NaBr}$
5.17	$\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{HNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

5.18	$\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd} + \text{CO}_2 + \text{HCl}$
	$\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$
5.19	$\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{O}_2$
5.20	$\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$
	$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
5.21	$\text{Cu} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CO} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCO}_3$
5.22	$\text{KMnO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CrO}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CrBr}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5.23	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S}\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5.24	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S}\downarrow + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5.25	$\text{KMnO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
	$\text{NaVO}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{VSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
5.26	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH}$
	$\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$
5.27	$\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{NaNO}_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5.28	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HI} \rightarrow \text{CrI}_3 + \text{I}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5.29	$\text{HNO}_3 + \text{Ag} \rightarrow \text{NO} + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5.30	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S}\downarrow + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

6. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Пример 6. Для данного гальванического элемента:

1) определите анод и катод;
 2) напишите уравнения анодного и катодного процессов, суммарные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения этих процессов, протекающих в гальваническом элементе;

3) укажите изменения значений равновесных электродных потенциалов анодного и катодного процессов при прохождении тока. Объясните причину такого изменения;

4) рассчитайте электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента при указанных молярных концентрациях растворов соответствующих солей. Для расчетов используйте данные Приложения 13.

Исходные данные, необходимые для решения задачи, выберите из таблицы 6.

Таблица 6

№ варианта	Схема гальванического элемента	№ варианта	Схема гальванического элемента
6.1	Cu CuSO ₄ AgNO ₃ Ag 1 M 0,1 M	6.16	Ni NiSO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ Pt 0,001 M 1 M
6.2	Bi Bi(NO ₃) ₃ Cu(NO ₃) ₂ Cu 0,001 M 1 M	6.17	Ti TiCl ₂ ZnCl ₂ Zn 1 M 0,001 M
6.3	Fe FeSO ₄ CdSO ₄ Cd 0,001 M 1 M	6.18	Zn Zn(NO ₃) ₂ Pb(NO ₃) ₂ Pb 1 M 0,001 M
6.4	Ni NiSO ₄ CuSO ₄ Cu 1 M 0,01 M	6.19	Cr Cr ₂ (SO ₄) ₃ ZnSO ₄ Zn 1 M 0,001 M
6.5	Cd CdSO ₄ NiSO ₄ Ni 0,01 M 1 M	6.20	Sn Sn(NO ₃) ₂ Ni(NO ₃) ₂ Ni 1 M 0,001 M
6.6	Zn Zn(NO ₃) ₂ AgNO ₃ Ag 1 M 0,01 M	6.21	Cd CdSO ₄ FeSO ₄ Fe 1 M 0,001 M
6.7	Cd CdSO ₄ CdSO ₄ Cd 0,01 M 1 M	6.22	Zn ZnSO ₄ ZnSO ₄ Zn 0,01 M 1 M
6.8	Ni Ni(NO ₃) ₂ Bi(NO ₃) ₃ Bi 0,1 M 1 M	6.23	Sn Sn(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂ Cu 0,01 M 1 M
6.9	Co CoSO ₄ CuSO ₄ Cu 1 M 0,01 M	6.24	Zn ZnSO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ Pt 0,01 M 1 M
6.10	Pb Pb(NO ₃) ₂ AgNO ₃ Ag 1 M 0,01 M	6.25	Fe FeSO ₄ NiSO ₄ Ni 1 M 0,001 M
6.11	Zn ZnSO ₄ CuSO ₄ Cu 1 M 0,001 M	6.26	Pt H ₂ H ₂ SO ₄ Ag ₂ SO ₄ Ag 1 M 0,01 M
6.12	Pt H ₂ H ₂ SO ₄ CuSO ₄ Cu 1 M 0,001 M	6.27	Pb Pb(NO ₃) ₂ Pb(NO ₃) ₂ Pb 0,01 M 1 M
6.13	Cr Cr(NO ₃) ₃ Pb(NO ₃) ₂ Pb 0,001 M 1 M	6.28	Ti TiCl ₂ AlCl ₃ Al 1 M 0,001 M
6.14	Mg Mg(NO ₃) ₂ Ni(NO ₃) ₂ Ni 0,01 M 1 M	6.29	Fe FeSO ₄ CuSO ₄ Cu 1 M 0,001 M
6.15	Al AlCl ₃ BiCl ₃ Bi 1 M 0,01 M	6.30	Ag AgNO ₃ AgNO ₃ Ag 0,001 M 1 M

7. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Задача 7. Для пары металлов:

1) определите, возможна ли коррозия металла из данной пары при контакте с воздухом в среде с рН, указанным в таблице 7;

2) напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов;

3) предложите для данной пары анодное и катодное покрытия. Изменятся ли коррозионные процессы при нарушении сплошности покрытий? Запишите уравнения протекающих реакций.

Принять $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$; $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,21$.

Таблица 7

№ варианта	Пары металлов	pH	№ варианта	Пары металлов	pH
7.1	Pb – Sn	12	7.16	Zn – Cd	7
7.2	Sn – Cu	6	7.17	Fe – Sn	5
7.3	Fe – Co	10	7.18	Fe – Cd	4
7.4	Cu – Co	4	7.19	Zn – Cu	2
7.5	Fe – Ni	5	7.20	Fe – Cu	2
7.6	Sn – Cd	4	7.21	Fe – Co	4
7.7	Cd – Cu	12	7.22	Fe – Ni	8
7.8	Zn – Ag	10	7.23	Sn – Ag	10
7.9	Cd – Pb	6	7.24	Cd – Cu	7
7.10	Fe – Cu	5	7.25	Pb – Cu	12
7.11	Fe – Pb	3	7.26	Cd – Ni	4
7.12	Sn – Ag	4	7.27	Zn – Ag	11
7.13	Zn – Ni	5	7.28	Pb – Sn	4
7.14	Mg – Ni	10	7.29	Cu – Zn	2
7.15	Zn – Sn	8	7.30	Sn – Cu	9

8. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

8.1. Какие конструкционные материалы относятся к проводниковым? Приведите примеры, назовите области их применения.

8.2. Какие материалы способны проводить электрический ток? В чем различие между материалами с различной токопроводящей способностью?

8.3. Какие свойства проводниковых материалов являются главными?

8.4. Какие требования предъявляются к проводниковым материалам и какие материалы им соответствуют?

8.5. Почему медь заменяют алюминием? Какие преимущества и недостатки имеет алюминий?

8.6. Что такое водородная болезнь меди?

8.7. Какие требования предъявляют к материалам для реостатов и резисторов?

8.8. Как классифицируются материалы в соответствии с их магнитными свойствами?

8.9. Чем объясняются различные магнитные свойства различных материалов?

8.10. Какие материалы являются диамагнитными и каковы их магнитные свойства?

8.11. Какие материалы являются парамагнитными и каковы их магнитные свойства?

8.12. Какие материалы являются ферромагнитными и каковы их магнитные свойства?

8.13. Какие электротехнические материалы можно отнести к электроизоляционным?

8.14. Какие электротехнические материалы можно отнести к полупроводниковым?

8.15. В каких агрегатных состояниях могут находиться вещества? Возможен ли и при каких условиях переход вещества из одного агрегатного состояния в другое?

8.16. Каковы преимущества меди как проводникового материала?

8.17. Какое применение в технике находят платиновые металлы?

8.18. Что такое термопара? Опишите принцип действия и укажите область применения.

8.19. Какие свойства железа и его сплавов позволяют считать их важными проводниковыми материалами?

8.20. Как зависит удельное сопротивление железа от температуры? В каких приборах используется эта зависимость?

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс] : учебник для вузов / Э.Т. Оганесян, В.А. Попков, Л.Т. Щербакова, А.К. Брель ; под ред. Э.Т. Оганесяна – М. : Издательство Юрайт, 2016. - 447 с. – Режим доступа : <http://ed.donntu.org/books/19/cd9209.pdf>. — Загл. с экрана.

2. Химия элементов [Электронный ресурс] : учебник для вузов / Э.Т. Оганесян, В.А. Попков, Л.Т. Щербакова, А.К. Брель ; под ред. Э.Т. Оганесяна – М.: Издательство Юрайт, 2017.- 251 с. – Режим доступа : <http://ed.donntu.org/books/19/cd9210.pdf>. — Загл. с экрана.

3. Практикум по общей химии [Электронный ресурс] : учеб.-метод. пособие для студентов инженерно-технических специальностей / Состав. : В.В.Приседский, Е.И.Волкова, Т.П.Кулишова, Л.И. Рублева / под редак. В.В.Приседского. – Донецк : ГОУВПО «ДОННТУ», 2017. – 160 с. – Режим доступа : <http://ed.donntu.org/books/19/cd9356.pdf>. — Загл. с экрана.

4. Химия [Электронный ресурс] : учебник для высших учеб. заведений./ [А.А. Гуров и др] .- 4 –е изд, стер.- М., Издательство ВГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. - 775 с. – Режим доступа : <http://ed.donntu.org/books/19/cd9211.pdf>. — Загл. с экрана.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Некоторые единицы международной системы (СИ)

Величина	Единица	
	название	обозначение
<i>Основные единицы</i>		
Длина	Метр	м
Масса	Килограмм	кг
Время	Секунда	с
Сила электрического тока	Ампер	А
Температура	Кельвин	К
Количество вещества	Моль	моль
<i>Производные единицы</i>		
Объем	Кубический метр	м ³
Плотность	Килограмм на кубический метр	кг/м ³
Сила, вес	Ньютон	Н
Давление	Паскаль	Па
Энергия, работа, количество теплоты	Джоуль	Дж
Мощность	Ватт	Вт
Количество электричества	Кулон	Кл
Электрическое напряжение электрический потенциал электродвижущая сила	Вольт	В

Приложение 2

Соотношения между некоторыми внесистемными единицами и единицами СИ

Величина	Единица	Эквивалент в СИ
Длина	Микрон или микрометр (мкм)	$1 \cdot 10^{-6}$ м
	Ангстрем (Å)	$1 \cdot 10^{-10}$ м
Давление	Атмосфера физическая (атм)	$1,01325 \cdot 10^5$ Па
	Миллиметр ртутного столба (мм. рт. ст.)	133,322 Па
Энергия, работа, количество теплоты	Электронвольт (эВ)	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж
	Калория (кал)	4,1868 Дж
	Килокалория (ккал)	4186,8 Дж
Дипольный момент	Дебай (D)	$3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

Приложение 3

Значения некоторых фундаментальных физических постоянных

Постоянная	Обозначение	Численное значение
Скорость света в вакууме	c	$2,9979246 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Элементарный электрический заряд	e	$1,602189 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Авогадро	N	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	$9,64846 \cdot 10^4$ Кл/моль
Газовая постоянная	R	$8,3144$ Дж/(моль·К)

Приложение 4

Названия важнейших кислот и их солей

Формула кислоты	Название	
	кислоты	соли
HAlO_2	Матаалюминиевая	Метаалюминат
H_3AlO_3	Ортоалюминиевая	Ортоалюминат
HVO_2	Метаборная	Метаборат
H_3VO_3	Ортоборная	Ортоборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Тетраборная	Тетраборат
HBr	Бромоводородная	Бромид
CH_3COOH	Уксусная	Ацетат
HCN	Циановодородная	Цианид
H_2CO_3	Угльная	Карбонат
HCl	Хлороводородная	Хлорид
HClO	Хлорноватистая	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	Хлорат
HClO_4	Хлорная	Перхлорат
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромовая	Дихромат
HI	Йодоводородная	Йодид
HMnO_4	Марганцовая	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая	Манганат
HNO_2	Азотистая	Нитрит
HNO_3	Азотная	Нитрат
HPO_3	Метафосфорная	Метафосфат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат
H_3PO_3	Фосфористая	Фосфит
H_2S	Сероводородная	Сульфид
HSCN	Родановодородная	Роданид
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_4	Серная	Сульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосерная	Тиосульфат
H_2SiO_3	Метакремниевая	Метасиликат
H_4SiO_4	Ортокремниевая	Ортосиликат

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Приложение 5

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
1	H 1 1,0079 Водород												He 2 4,0026 Гелий
2	Li 3 6,941 Литий	Be 4 9,012 Бериллий	B 5 10,811 Бор	C 6 12,011 Углерод	N 7 14,0067 Азот	O 8 15,999 Кислород	F 9 18,998 Фтор						Ne 10 20,179 Неон
3	Na 11 22,990 Натрий	Mg 12 24,305 Магний	Al 13 26,982 Алюминий	Si 14 28,086 Кремний	P 15 30,974 Фосфор	S 16 32,066 Сера	Cl 17 35,453 Хлор						Ar 18 39,948 Аргон
4	K 19 39,098 Калий	Ca 20 40,078 Кальций	21 Sc 44,956 Скандий	22 Ti 47,88 Титан	23 V 50,942 Ванадий	24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,938 Марганец	26 Fe 55,847 Железо	27 Co 58,933 Кобальт	28 Ni 58,69 Никель			
	29 Cu 63,546 Медь	30 Zn 65,39 Цинк	Ga 31 69,723 Галлий	Ge 32 72,59 Германий	As 33 74,922 Мышьяк	Se 34 78,96 Селен	Br 35 79,904 Бром						Kr 36 83,80 Криптон
5	Rb 37 85,468 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	39 Y 88,906 Иттрий	40 Zr 91,224 Цирконий	41 Nb 92,906 Ниобий	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc [99] Технеций	44 Ru 101,07 Рубидий	45 Rh 102,905 Родий	46 Pd 106,42 Палладий			
	47 Ag 107,868 Серебро	48 Cd 112,41 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,71 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма	52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,904 Йод						Xe 54 131,29 Ксенон
6	Cs 55 132,91 Цезий	Ba 56 137,33 Барий	57 La* 138,905 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,948 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,207 Рений	76 Os 190,20 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,08 Платина			
	79 Au 196,967 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,38 Таллий	82 Pb 207,20 Свинец	83 Bi 208,98 Висмут	84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат						Rn 86 [222] Радон
7	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 226,025 Радий	89 Ac** [227] Актиний	104 Rf [261] Резерфордий	105 Db [262] Дубний	106 Sg [263] Сиборгий	107 Bh [262] Борий	108 Hs [265] Хассий	109 Mt [266] Мейтнерий	110 Uun [272] Унуннилий			

*Лантано-иды	58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,908 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147] Прометий	62 Sm 150,36 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,925 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,93 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Итербий	71 Lu 174,967 Лютеций
**Актиноиды	90 Th 232,04 Торий	91 Pa 231,036 Протактиний	92 U 238,029 Уран	93 Np 237,048 Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [252] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделеевий	102 No [259] Нобелий	103 Lr [260] Лоуренсий

Приложение 6

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ АТОМОВ

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 1s ¹																	He 1s ¹
Li 2s ¹	Be 2s ²											B 2s ² 2p ¹	C 2s ² 2p ²	N 2s ² 2p ³	O 2s ² 2p ⁴	F 2s ² 2p ⁵	Ne 2s ² 2p ⁶
Na 3s ¹	Mg 3s ²											Al 3s ² 3p ¹	Si 3s ² 3p ²	P 3s ² 3p ³	S 3s ² 3p ⁴	Cl 3s ² 3p ⁵	Ar 3s ² 3p ⁶
K 4s ¹	Ca 4s ²	Sc 4s ² 3d ¹	Ti 4s ² 3d ²	V 4s ² 3d ³	Cr 4s ¹ 3d ⁵	Mn 4s ² 3d ⁵	Fe 4s ² 3d ⁶	Co 4s ² 3d ⁷	Ni 4s ² 3d ⁸	Cu 4s ¹ 3d ¹⁰	Zn 4s ² 3d ¹⁰	Ga 4s ² 4p ¹	Ge 4s ² 4p ²	As 4s ² 4p ³	Se 4s ² 4p ⁴	Br 4s ² 4p ⁵	Kr 4s ² 4p ⁶
Rb 5s ¹	Sr 5s ²	Y 5s ² 4d ¹	Zr 5s ² 4d ²	Nb 5s ² 4d ³	Mo 5s ¹ 4d ⁵	Tc 5s ¹ 4d ⁵	Ru 5s ¹ 4d ⁷	Rh 5s ¹ 4d ⁸	Pd 5s ⁰ 4d ¹⁰	Ag 5s ¹ 4d ¹⁰	Cd 5s ² 4d ¹⁰	In 5s ² 5p ¹	Sn 5s ² 5p ²	Sb 5s ² 5p ³	Te 5s ² 5p ⁴	I 5s ² 5p ⁵	Xe 5s ² 5p ⁶
Cs 6s ¹	Ba 6s ²	La* 6s ² 5d ¹	Hf 6s ² 5d ²	Ta 6s ² 5d ³	W 6s ² 5d ⁴	Re 6s ² 5d ⁵	Os 6s ² 5d ⁶	Ir 6s ² 5d ⁷	Pt 6s ¹ 5d ⁹	Au 6s ¹ 5d ¹⁰	Hg 6s ² 5d ¹⁰	Tl 6s ² 6p ¹	Pb 6s ² 6p ²	Bi 6s ² 6p ³	Po 6s ² 6p ⁴	At 6s ² 6p ⁵	Rn 6s ² 6p ⁶
Fr 7s ¹	Ra 7s ²	Ac** 7s ² 6d ¹	Rf 7s ² 6d ²	Db 7s ² 6d ³	Sg 7s ² 6d ⁴	Bh 7s ² 6d ⁵	Hn 7s ² 6d ⁶	Mt 7s ² 6d ⁷	Uun 7s ¹ 6d ⁹								

*Лантаноиды	Ce 6s ² 4f ¹	Pr 6s ² 4f ²	Nd 6s ² 4f ³	Pm 6s ² 4f ⁴	Sm 6s ² 4f ⁵	Eu 6s ² 4f ⁶	Gd 6s ² 5d ¹ 4f ⁷	Tb 6s ² 4f ⁸	Dy 6s ² 4f ⁹	Ho 6s ² 4f ¹⁰	Er 6s ² 4f ¹¹	Tm 6s ² 4f ¹²	Yb 6s ² 4f ¹³	Lu 6s ² 4f ¹⁴
**Актиноиды	Th 7s ² 6d ²	Pa 7s ² 6d ¹ 5f ²	U 7s ² 6d ¹ 5f ³	Np 7s ² 6d ¹ 5f ⁴	Pu 7s ² 5f ⁶	Am 7s ² 5f ⁷	Cm 7s ² 6d ¹ 5f ⁷	Bk 7s ² 6d ¹ 5f ⁸	Cf 7s ² 5f ¹⁰	Es 7s ² 5f ¹¹	Fm 7s ² 5f ¹²	Md 7s ² 5f ¹³	No 7s ² 5f ¹⁴	Lr 7s ² 6d ¹ 5f ¹⁴

Приложение 7

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ (Å)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 0,46																	He 1,22
Li 1,55	Be 1,13											B 0,91	C 0,77	N 0,71	O 0,66	F 0,64	Ne 1,60
Na 1,89	Mg 1,60											Al 1,43	Si 1,34	P 1,30	S 1,04	Cl 0,99	Ar 1,92
K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,39	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48	Se 1,60	Br 1,14	Kr 1,98
Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	Te 1,70	I 1,33	Xe 2,18
Cs 2,68	Ba 2,21	La* 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,39	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	Po –	At –	Rn –
Fr 2,80	Ra 2,35	Ac** 2,03	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноиды	Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm –	Sm 1,81	Eu 2,02	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tm 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74
**Актиноиды	Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53	Np 1,50	Pu 1,50	Am –	Cm –	Bk –	Cf –	Es –	Fm –	Md –	No –	Lr –

Приложение 8

ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ (эВ)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 13,6																	He 24,58
Li 5,39	Be 9,32											B 8,30	C 11,26	N 14,54	O 13,61	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14	Mg 7,64											Al 5,98	Si 8,15	P 10,55	S 10,36	Cl 13,01	Ar 15,75
K 4,40	Ca 6,11	Sc 6,56	Ti 6,83	V 6,74	Cr 6,76	Mn 7,43	Fe 7,90	Co 7,86	Ni 7,63	Cu 7,72	Zn 9,39	Ga 6,00	Ge 7,88	As 9,81	Se 9,75	Br 11,84	Kr 14,00
Rb 4,18	Sr 5,69	Y 6,38	Zr 6,84	Nb 6,88	Mo 7,13	Tc 7,23	Ru 7,36	Rh 7,46	Pd 8,33	Ag 7,57	Cd 8,99	In 5,78	Sn 7,33	Sb 8,64	Te 9,01	I 10,44	Xe 12,13
Cs 3,89	Ba 5,81	La*	Hf 5,50	Ta 7,70	W 7,98	Re 7,87	Os 8,70	Ir 9,20	Pt 8,96	Au 9,22	Hg 10,43	Tl 6,11	Pb 7,42	Bi 7,29	Po 8,43	At 9,50	Rn 10,74
Fr 3,98	Ra 5,28	Ac**	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноиды	Ce 6,91	Pr 5,76	Nd 6,31	Pm –	Sm 5,60	Eu 5,67	Gd 6,16	Tb 6,74	Dy 6,82	Ho –	Er 6,08	Tm 5,81	Yb 6,20	Lu 6,15
**Актиноиды	Th 6,95	Pa –	U 6,08	Np –	Pu 5,80	Am 6,00	Cm –	Bk –	Cf –	Es –	Fm –	Md –	No –	Lr –

Приложение 9

ЭНЕРГИЯ СРОДСТВА АТОМОВ К ЭЛЕКТРОНУ (эВ)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 0,75																	He –
Li 0,82	Be -0,19											B 0,33	C 1,12	N -0,27	O 1,47	F 3,45	Ne -0,57
Na 0,78	Mg -0,32											Al 0,52	Si 1,39	P 0,78	S 2,07	Cl 3,61	Ar –
K 0,92	Ca -1,60	Sc -0,14	Ti 0,40	V 0,94	Cr 0,98	Mn -1,07	Fe 0,58	Co 0,94	Ni 1,28	Cu 1,50	Zn –	Ga –	Ge –	As –	Se 3,70	Br 3,54	Kr –
Rb 0,60	Sr -0,50	Y 0,30	Zr 1,00	Nb 1,30	Mo 1,30	Tc 1,00	Ru 1,45	Rh 1,35	Pd 1,40	Ag 2,00	Cd –	In –	Sn –	Sb –	Te 3,60	I 3,29	Xe –
Cs –	Ba –	La* –	Hf –	Ta –	W –	Re –	Os –	Ir –	Pt –	Au 2,80	Hg 1,54	Tl 2,10	Pb –	Bi –	Po –	At –	Rn –
Fr –	Ra –	Ac** –	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноиды	Ce –	Pr –	Nd –	Pm –	Sm –	Eu –	Gd –	Tb –	Dy –	Ho –	Er –	Tm –	Yb –	Lu –
**Актиноиды	Th –	Pa –	U –	Np –	Pu –	Am –	Cm –	Bk –	Cf –	Es –	Fm –	Md –	No –	Lr –

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ (по Л.Полингу)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 2,1																	He –
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne –
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar –
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr –
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe –
Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn –
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,1	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноиды	Ce (1,15)	Pr (1,15)	Nd (1,15)	Pm (1,15)	Sm (1,15)	Eu (1,15)	Gd (1,15)	Tb (1,15)	Dy (1,15)	Ho (1,15)	Er (1,15)	Tm (1,15)	Yb (1,15)	Lu (1,15)
**Актиноиды	Th 1,3	Pa 1,4	U 1,4	Np (1,3)	Pu (1,3)	Am (1,3)	Cm (1,3)	Bk (1,3)	Cf (1,3)	Es (1,3)	Fm (1,3)	Md (1,3)	No (1,3)	Lr (1,3)

ИОННЫЕ РАДИУСЫ (Å)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 1 ⁺ 0,00 1 ⁻ 1,36																	He 0 1,22
Li 1 ⁺ 0,68	Be 2 ⁺ 0,34											B 3 ⁺ 0,21	C 4 ⁺ 0,20 4 ⁻ 2,60	N 5 ⁺ 0,15 3 ⁻ 1,48	O 6 ⁺ 0,09 2 ⁻ 1,32	F 7 ⁺ 0,07 1 ⁻ 1,33	Ne 0 1,00
Na 1 ⁺ 0,98	Mg 2 ⁺ 0,74											Al 3 ⁺ 0,57	Si 4 ⁺ 0,30	P 5 ⁺ 0,35 3 ⁻ 1,86	S 6 ⁺ 0,34 2 ⁻ 1,34	Cl 7 ⁺ 0,26 1 ⁻ 1,81	Ar 0 1,92
K 1 ⁺ 1,33	Ca 2 ⁺ 1,04	Sc 3 ⁺ 0,83	Ti 2 ⁺ 0,87 4 ⁺ 0,64	V 2 ⁺ 0,72 5 ⁺ 0,4	Cr 2 ⁺ 0,83 5 ⁺ 0,35	Mn 2 ⁺ 0,91 7 ⁺ 0,46	Fe 2 ⁺ 0,80 3 ⁺ 0,67	Co 2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,64	Ni 2 ⁺ 0,74 3 ⁺ 0,72	Cu 1 ⁺ 0,98 2 ⁺ 0,80	Zn 2 ⁺ 0,83	Ga 3 ⁺ 0,62	Ge 2 ⁺ 0,65 4 ⁺ 0,44	As 5 ⁺ 0,47 3 ⁻ 1,91	Se 6 ⁺ 0,35 2 ⁻ 1,91	Br 7 ⁺ 0,39 1 ⁻ 1,96	Kr 0 1,98
Rb 1 ⁺ 1,49	Sr 2 ⁺ 1,20	Y 3 ⁺ 0,97	Zr 4 ⁺ 0,82	Nb 4 ⁺ 0,6 5 ⁺ 0,66	Mo 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Tc 7 ⁺ 0,56	Ru 2 ⁺ 0,85 4 ⁺ 0,71	Rh 3 ⁺ 0,78 4 ⁺ 0,71	Pd 2 ⁺ 0,88 4 ⁺ 0,73	Ag 1 ⁺ 1,13	Cd 2 ⁺ 0,99	In 1 ⁺ 1,30 3 ⁺ 0,92	Sn 2 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,67	Sb 5 ⁺ 0,62 3 ⁻ 2,08	Te 6 ⁺ 0,56 2 ⁻ 2,22	I 7 ⁺ 0,50 1 ⁻ 1,33	Xe 0 2,18
Cs 1 ⁺ 1,65	Ba 2 ⁺ 1,38	La* 3 ⁺ 1,04	Hf 4 ⁺ 0,82	Ta 5 ⁺ 0,66	W 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Re 4 ⁺ 0,72 7 ⁺ 0,56	Os 2 ⁺ 0,89 4 ⁺ 0,75	Ir 2 ⁺ 0,89 4 ⁺ 0,75	Pt 2 ⁺ 0,90 4 ⁺ 0,76	Au 1 ⁺ 1,37 3 ⁺ 0,85	Hg 2 ⁺ 1,12	Tl 1 ⁺ 1,36 3 ⁺ 1,05	Pb 2 ⁺ 1,26 4 ⁺ 0,76	Bi 3 ⁺ 1,20 5 ⁺ 0,74	Po —	At 7 ⁺ 0,62	Rn
Fr 1 ⁺ 1,75	Ra 2 ⁺ 1,44	Ac** 3 ⁺ 1,11	Rf —	Db —	Sg —	Bh —	Hn —	Mt —	Uun —								

*Лантаноиды	Ce 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,93	Pr 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,92	Nd 3 ⁺ 0,99 4 ⁺ 0,90	Pm 3 ⁺ 0,98	Sm 2 ⁺ 1,11 3 ⁺ 0,97	Eu 2 ⁺ 1,09 3 ⁺ 0,96	Gd 3 ⁺ 0,94	Tb 3 ⁺ 0,92 4 ⁺ 0,84	Dy 3 ⁺ 0,91	Ho 3 ⁺ 0,89	Er 3 ⁺ 0,87	Tm 3 ⁺ 0,86	Yb 3 ⁺ 0,85	Lu 3 ⁺ 0,84
**Актиноиды	Th 3 ⁺ 1,08 4 ⁺ 0,99	Pa 3 ⁺ 1,05 5 ⁺ 0,90	U 3 ⁺ 1,03 4 ⁺ 0,93 6 ⁺ 0,83	Np 3 ⁺ 1,01 4 ⁺ 0,92 6 ⁺ 0,82	Pu 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,90 6 ⁺ 0,81	Am 3 ⁺ 0,99 4 ⁺ 0,89 6 ⁺ 0,80	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —

Приложение 12

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ В СТАНДАРТНОМ
СОСТОЯНИИ ПРИ 298,15 К**

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Ag (к)	0	42,71	0
AgCl (к)	-127,04	96,11	-109,72
Al (к)	0	28,3	0
AlCl ₃ (к)	-695,3	167,4	-631,18
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
BaO (к)	-582,0	70,3	-552,0
BaCO ₃ (к)	-1235,0	112,0	-1136,0
C (графит)	0	5,7	0
CCl ₄ (г)	-106,7	309,41	-64,0
CCl ₄ (ж)	-135,4	214,4	-64,6
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₆ (г)	-89,7	229,5	-32,9
C ₃ H ₈ (г)	-103,9	269,9	-107,2
C ₆ H ₆ (ж)	49,03	172,8	124,5
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,6	160,7	-174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (ж)	-1273,0	-	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Ca (к)	0	41,63	0
CaCO ₃ (к)	-1207,0	92,8	-1128,7
CaO (к)	-635,6	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cr (к)	0	23,8	0
Cr ₂ O ₃ (к)	-1440,6	81,2	-1050,0
Cu (к)	0	33,3	0
CuO (к)	-162,0	46,2	-129,9
Cu ₂ S (к)	-79,5	120,0	-86,1
CuSO ₄ (к)	-771,2	113,3	-681,9
F ₂ (г)	0	202,9	0
Fe (к)	0	27,52	0
FeO (к)	-266,5	54,0	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
H ₂ (г)	0	130,6	0
HBr (г)	-36,24	198,6	-53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
I ₂ (г)	62,24	260,5	19,37
I ₂ (к)	0	116,7	0
Mg (к)	0	32,51	0
MgCO ₃ (к)	-894,96	85,7	-817,5
MgCl ₂ (к)	-641,1	89,9	-591,6
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₃ (к)	-385,4	151,0	-183,8
N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O ₃ (г)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (г)	33,5	240,46	51,5
N ₂ O ₄ (г)	9,6	304,3	98,4
N ₂ O ₅ (г)	-42,7	178,0	114,1
Ni (к)	0	30,12	0
NiO (к)	-239,7	38,0	-211,6
O (г)	247,52	160,95	230,1
O ₂ (г)	0	205,0	0
O ₃ (г)	142,3	237,6	163,43
PCl ₃ (г)	-306,35	311,66	-286,27
PCl ₅ (г)	-398,94	352,71	-324,63
P ₂ O ₅ (к)	-1492,0	114,5	-1348,8
Pb (к)	0	64,9	0
PbO (к)	-219,3	66,1	-189,1
PbO ₂ (к)	-276,6	74,9	-218,3
S (ромбич.)	0	31,9	0
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,2	256,2	-370,4
Si (к)	0	18,7	0
SiF ₆ (г)	-1506,2	284,5	-1468,6
SiO ₂ (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
Sn (к)	0	51,5	0
SnO (к)	-286,0	56,5	-256,9
SnO ₂ (к)	-580,8	52,3	-519,3
Sr (к)	0	54,4	0
SrO (к)	-604,0	55,6	-575,0
SrCO ₃ (к)	-1176,0	98,3	-1138,0
Ti (к)	0	30,6	0
TiCl ₄ (к)	-804,2	252,4	-737,4
TiO ₂ (к)	-943,9	50,3	-888,6
Zn (к)	0	41,63	0
ZnCO ₃ (к)	-812,6	82,4	-731,4
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7
ZnSO ₄ (к)	-978,2	124,6	-871,2

Приложение 13

Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах (φ° , В)

Me^{n+}/Me°	φ° , В	Me^{n+}/Me°	φ° , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	-2,925	In ³⁺ /In	-0,338
K ⁺ /K	-2,930	Ti ³⁺ /Ti	-0,368
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Tl ⁺ /Tl	-0,336
Ra ⁺ /Ra	-2,916	Co ²⁺ /Co	-0,277
Ba ²⁺ /Ba	-2,905	Ni ²⁺ /Ni	-0,250
Sr ²⁺ /Sr	-2,888	Mo ³⁺ /Mo	-0,200
Ca ²⁺ /Ca	-2,864	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Na ⁺ /Na	-2,714	Pb ²⁺ /Pb	-0,130
Ac ³⁺ /Ac	-2,600	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
La ³⁺ /La	-2,522	2H⁺/H₂	0,000
Ce ³⁺ /Ce	-2,483	Sn ⁴⁺ /Sn	+0,130
Y ³⁺ /Y	-2,372	Sb ³⁺ /Sb	+0,200
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Re ³⁺ /Re	+0,300
Sc ³⁺ /Sc	-2,077	Bi ³⁺ /Bi	+0,125
Th ⁴⁺ /Th	-1,899	Co ³⁺ /Co	+0,330
Be ²⁺ /Be	-1,847	Cu ²⁺ /Cu	+0,340
U ³⁺ /U	-1,798	Tc ²⁺ /Tc	+0,400
Hf ⁴⁺ /Hf	-1,700	Ru ²⁺ /Ru	+0,450
Al ³⁺ /Al	-1,663	Cu ⁺ /Cu	+0,520
Ti ²⁺ /Ti	-1,630	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,790
Ti ³⁺ /Ti	-1,208	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Mn ²⁺ /Mn	-1,180	Rh ³⁺ /Rh	+0,800
V ²⁺ /V	-1,180	Pb ⁴⁺ /Pb	+0,840
Nb ³⁺ /Nb	-1,100	Os ²⁺ /Os	+0,850
V ³⁺ /V	-0,868	Hg ²⁺ /Hg	+0,852
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Pd ²⁺ /Pd	+0,915
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Ir ³⁺ /Ir	+1,150
Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Pt ²⁺ /Pt	+1,190
Ga ³⁺ /Ga	-0,560	Au ³⁺ /Au	+1,498
Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Au ⁺ /Au	+1,691

Приложение 14
Стандартные электродные потенциалы (φ , В) некоторых ОВ-систем
в водных растворах при 25°C

Элемент	Электродный процесс ох + $n\bar{e}$ \rightleftharpoons ред	φ° , В
Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Al	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50
	$\text{Au}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,69
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Be	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be} + 4\text{OH}^-$	-2,62
	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,85
Br	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,09
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Cl	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	+0,33
	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,91
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
	$\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,52
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56

Элемент	Электродный процесс ox + $n\bar{e} \rightleftharpoons$ red	φ° , В
	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04
	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,36
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (щелочная среда, pH>7)	-0,83
	$2\text{H}^+ (10^{-7} \text{ моль/л}) + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (нейтральная среда, pH=7)	-0,41
	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (кислая среда, pH=7)	0,00
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,79
	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,53
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
K	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
La	$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{La}$	-2,52
Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,36
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ (щелочная среда, pH>7)	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
N	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,12
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,25
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00

Элемент	Электродный процесс ox + $n\bar{e} \rightleftharpoons$ red	φ° , В
Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ (щелочная среда, pH>7)	+0,41
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+(10^{-7} \text{ моль/л}) + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+0,82
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,08
P	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{PH}_3$	+0,06
Pb	$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 4\text{OH}^-$	-0,54
	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
	$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1,80
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,19
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{S} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,15
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
Si	$\text{SiF}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,70
Sn	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn} + 4\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	+0,01
	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Te	$\text{Te} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Te}^{2-}$	-1,14
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{Sn}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0,37
V	$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}$	-1,18
Zn	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И ВЫПОЛНЕНИЯ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

для обучающихся по направлению 27.03.05 "Инноватика",
профиль подготовки «Экономика и управление
инновационной деятельностью» всех форм обучения

Составитель:

Волкова Елена Ивановна, доцент, к.х.н.