

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

**Санкт-Петербургский государственный технологический  
университет растительных полимеров**

---

**В.М.Гропянов, И.С.Михайлова,  
Д.Л.Хотемлянская, Т.Л.Луканина**

# **Общая и неорганическая химия**

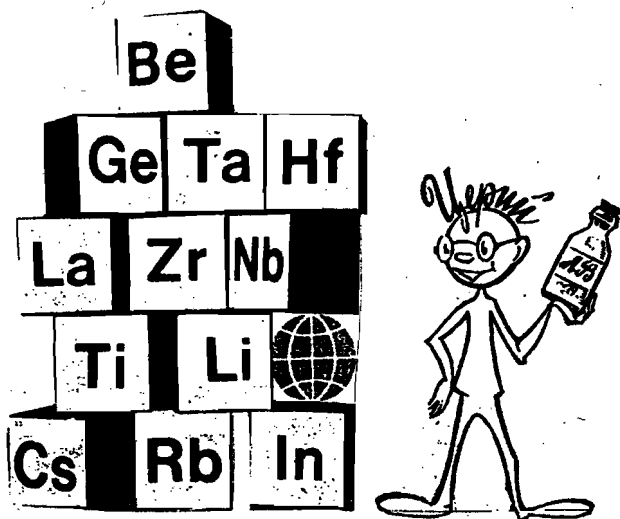
**Справочное пособие  
для студентов 1 курса**

Санкт-Петербург  
2005

В.М.Гропянов, И.С.Михайлова  
Д.Л.Хотемлянская, Т.Л.Луканина

# Общая и неорганическая химия

Справочное пособие  
для студентов I курса



Санкт-Петербург  
2005

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

---

В.М.Гропянов, И.С.Михайлова  
Д.Л.Хотемлянская, Т.Л.Луканина

## **Общая и неорганическая химия**

Справочное пособие  
для студентов I курса

797278



Санкт-Петербург  
2005

УДК 661.185.5

ББК 24.1 я 7

О 280

Гропянов В.М., Михайлова И.С., Хотемлянская Д.Л., Луканина Т.Л. *Общая и неорганическая химия: Справочное пособие для студентов I курса/ГОУВПО СПбГТУРП.СПб., 77 с.: ил. 19.*

Справочное пособие содержит краткое изложение главных разделов общей и неорганической химии, основные определения, понятия, таблицы, содержащие справочные данные, необходимые студентам для выполнения индивидуальных заданий. Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов всех факультетов. Оно может быть использовано в практических и лабораторных работах по курсу общей и неорганической химии. При составлении пособия использовались справочные данные последних лет.

Рецензенты: канд. хим. наук, доцент кафедры промышленной экологии Санкт-Петербургской химико - фармацевтической академии Тагиева Л.В.; канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии СПб ГТУРП Г.Ф.Пругло.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве справочного пособия.

Редактор и корректор Т.А.Смирнова

Техн. редактор Л.Я.Титова

Подп. к печати 14.03.05. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 3.

Печать офсетная. Объем 5,0 печ.л., 5,0 уч.-изд.л. Тираж 200 экз.

Изд. № 1. Цена "С" 1. Заказ № 931

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4

ББК 24.1 я 7

© ГОУВПО Санкт-Петербургский государственный университет растительных полимеров, 2005

© Гропянов В.М., Михайлова И.С., Хотемлянская Д.Л., Луканина Т.Л., 2005

## Раздел I. Основные законы химии

*Химия* – это наука о превращениях веществ.

### 1. Закон сохранения массы

В химических реакциях сумма масс исходных компонентов всегда равна сумме масс продуктов реакции.

*Химической реакцией* называется сам процесс превращения одних веществ в другие. Обычно для этой цели пользуются символами элементов, взятых из Периодической системы Д.И.Менделеева.

### 2. Закон сохранения энергии

В ходе химической реакции энергия не появляется и не исчезает, а может переходить из одной формы в другую или от одного вещества к другому. Эта энергия может поглощаться из окружающего пространства или выделяться в него.

Энергетическое состояние вещества характеризуется его энтальпией, которую часто называют теплосодержанием. Величина энтальпии, взятая с обратным знаком, называется тепловым эффектом реакции.

### 3. Законы Дальтона

1. Давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме их парциальных давлений. Давление, создаваемое одним компонентом газовой смеси, называется его парциальным давлением.

2. При постоянной температуре растворимость каждого из компонентов газовой смеси в данной жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью и не зависит от общего давления в смеси и содержания других компонентов.

### 4. Закон кратных отношений

Если элементы соединяются друг с другом, образуя более одного соединения, то количества этих элементов находятся в простых целочисленных отношениях друг к другу.

*Стадией* называют простейший акт химической реакции, которая характеризуется присущей ей скоростью, соотношением элементов и веществ.

*Стехиометрия* – учение о количественных отношениях, в которых вещества вступают в химическое взаимодействие друг с другом; вывод химических формул и установление уравнений химических реакций.

*Стехиометрией* реакции называется соотношение между количествами вступающих в реакцию реагентов и образующихся продуктов. Стехиометрия основана на законах Авогадро, Гей-Люссака, кратных соотношений, постоянства состава, сохранения массы.

*Стехиометрическая формула* – химическая формула, отвечающая идеальному целочисленному составу химического соединения из атомов, удовлетворяющая требованиям валентности. В твердых телах наблюдаются небольшие отклонения от стехиометрического состава.

## Раздел II. Электронное строение атома

### 1. Строение вещества

**Атом** - наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его свойства. Большая часть массы атома, сосредоточена в его ядре. Масса электрона примерно в 2000 раз меньше атома-легчайшего атома водорода. Радиус типичного атома составляет  $(1-2,5) \cdot 10^{-10}$  м, в то время как радиус ядра атома составляет примерно  $10^{-15}$  м.

Следовательно, если бы атом оказался увеличен до размеров Земли, то его ядро могло свободно уместиться на футбольном поле. Ядро атома содержит протоны и нейтроны, которые имеют примерно одинаковые массы, но отличается зарядом. У нейтрона нет заряда, а протон имеет положительный заряд, который точно компенсирует отрицательный заряд электрона. В целом атом электронейтрален, потому что число положительных зарядов равно числу отрицательно заряженных электронов, содержащихся в атоме.

В табл. 1 указаны заряды трех перечисленных заряженных частиц, а также их массы, выраженные в атомных единицах массы.

Атомная единица массы (а.е.м.) определяется как 1/12 часть массы атома углерода, в ядре которого содержится шесть протонов и шесть нейтронов. В такой шкале масса протона и нейтрона близки к 1 а.е.м. каждая.

Число протонов в ядре атома соответствует порядковому номеру элемента в Периодической системе элементов Дмитрия Ивановича Менделеева.

Таблица 1  
Элементарные частицы материи

Частица	Заряд	Масса, а.е.м
Протон	+1	1,00728
Нейтрон	0	1,00867
Электрон	-1	0,000549

Массовое число атома (атомная масса) равно полному содержанию в атоме протонов и нейтронов.

Пример. Порядковый номер брома 35, символ в Периодической системе Br, следовательно общее число электронов в атоме брома, равно числу протонов, равно 35.

#### Простые и сложные вещества

Атомы взаимодействуют друг с другом, образуя простые или сложные вещества. Если в результате взаимодействия одних и тех же атомов образуется вещество, то оно называется **простым**, если взаимодействуют атомы разных элементов, то в результате образуются **сложные вещества**. Следовательно, простое вещество состоит из одинаковых атомов, а сложное - из атомов разных элементов.

**Молекула** - Наименьшая частица простого или сложного вещества, обладающая всеми его свойствами.

Число атомов, входящих в состав молекулы различно от двух, например, молекула водорода  $H_2$ , состоящая из двух атомов до сотен и тысяч, например, молекулы высокомолекулярных соединений полиэтилен, белки.

**Молекулярная масса** - сумма атомных масс **всех атомов**, входящих в состав молекулы. Пример: молекулярная масса молекулы азота  $M(N_2) = 2 \cdot 14 = 28$  а.е.м.

**Моль** (грамм-молекула, грамм-моль). 1 моль данного вещества численно равен его молекулярной массе. Пример: при молекулярной массе  $H_2SO_4$  равной 98,082 а.е.м. масса 1 моля  $H_2SO_4$  составляет 98,082 г.

Термин моль применяется не только к молекулам, но и к атомам, на практике говорят о моле атомов гелия, о моле атомов водорода.

Термин грамм- атом, эквивалентный понятию грамм - моль в настоящее время используется редко.

**Закон Авогадро**. В равных объемах различных газов при одинаковых условиях давления и температуры содержится одинаковое число молекул.

Этот закон следует из уравнения Менделеева- Клапейрона- Клаузиуса:

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

где P – давление идеального газа; V – объем; R- универсальная газовая постоянная равная  $8,31 \text{ л Па моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

При нормальных условиях (н.у.) 1 моль **любого** газа занимает объем равный 22,414л. Например: при н.у.  $p=101,3 \text{ кПа}$  (1 ат) и  $T = 273,15 \text{ К}$  1 моль (иногда за стандартную температуру принимают 298 К).

Объем одного моля ( $n=1$ ) равен  $V=RT/P$

$$V = \frac{8,31 \text{ л} \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \cdot 273,15 \text{ К}}{1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 22,414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

**Число Авогадро**. Непосредственно из закона Авогадро следует, что один моль любого вещества содержит  $6,022 \cdot 10^{23}$  структурных единиц (молекул, частиц, ионов), поэтому размерность числа Авогадро: 1/моль.

## 2.Строение атома

Согласно современным представлениям, в центре атома находится ядро, в котором сосредоточена основная его масса и положительный заряд, соответствующий порядковому номеру.

Состояние электрона в атоме и вероятность его нахождения в околоядерном пространстве целиком и полностью определяется набором четырех квантовых чисел.

$n$  – **главное квантовое число**, которое согласно квантовой теории может принимать только целочисленные значения: 1,2 ... Максимальное значение допустимо возможного квантового числа соответствует номеру периода элемента Периодической системы. Например, для атома водорода, находящегося в 1-м периоде  $n = 1$ , а для лития, находящегося во 2-м периоде  $n$  может принимать значения 2, 1, для натрия, находящегося в 3-м периоде  $n$  может принимать значения 3,2,1. Для всех атомов разрешены все значения главного квантового числа от максимального, соответствующего номеру периода до одного.

**Орбитальное квантовое число  $l$** , которое часто называют азимутальным или побочным может, принимать только целочисленные значения от  $(n-1)$  до 0.

$m$  – **магнитное квантовое число**. Принимает значения:  $m_l = -l \dots 0 \dots l$ . Всего  $2(l+1)$  значений. Магнитным это квантовое число называется потому, что при помещении в магнитное поле эти орбитали имеют различные энергии.

**Спиновое квантовое число (спин)** – единственное квантовое число, которое имеет размерность энергии  $h\nu$ .  $m_s$  – спиновое квантовое число.

Характеризует собственный магнитный момент электрона.

Может принимать для всех электронов только два значения либо:  $+1/2$ , либо  $-1/2$ .

**Принцип Паули**. Все электроны атома должны отличаться друг от друга хотя бы одним квантовым числом.

Иными словами в атоме не может быть даже двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. На основании этого принципа определяется максимальная заселенность каждого уровня:  $2n^2$ .

Набор квантовых чисел, определяющих пространственное распределение наибольшей вероятности нахождения электрона на данном расстоянии от центра атома (ядра), называется **орбиталью**. В отличие от устаревшего понятия орбиты с фиксированным положением электрона в пространстве в данный момент времени, орбиталь предполагает только наибольшую вероятность его нахождения в данной точке около ядерного пространства, хотя в тоже время нахождение электрона в другой точке пространства кроме центра атома и бесконечном расстоянии от центра атома не равна 0. Иначе говоря, электрон как отрицательный заряд "размазан" в околоядерном пространстве по орбитали. Именно этим отличается понятие орбитали от орбиты.

Полностью состояние электрона описывается **волновой функцией  $\psi$** , а вероятность нахождения электрона в околоядерном пространстве  $\psi^2$  (чисто формально величина "пси" характеризует амплитуду этой вероятности).

В химии побочному квантовому числу  $l$  принято давать буквенные обозначения  $l=0$  – s – орбиталь;  $l=1$  – p – орбиталь;  $l=2$  – d- орбиталь;  $l=3$  – f – орбиталь.

Заполнение электронами состояний происходит по мере увеличения их потенциальной энергии таким образом, что в начале заполняются те разрешенные состояния, которые обладают минимальной энергией.

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

На рис.1 показаны относительные энергии состояний в зависимости от главного квантового числа  $n$ .

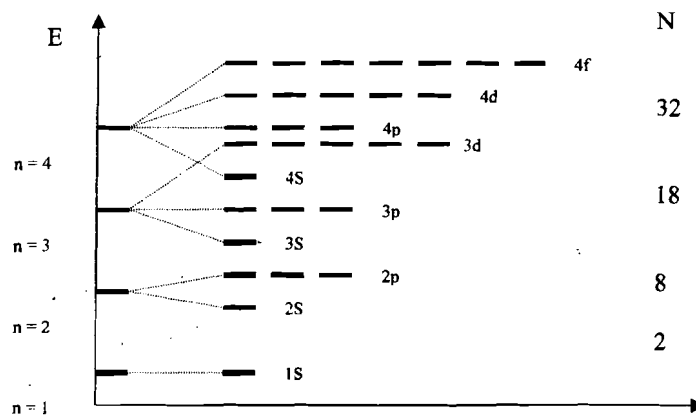


Рис. 1 . Схема распределения орбиталей по энергиям.(N –максимальное число электронов на энергетическом уровне)

Распределение по энергиям орбиталей подчиняется следующему правилу (правилу Клечковского):

- 1) Ниже по энергии находится та орбиталь, для которой сумма  $n+l$  минимальна.
- 2) При равенстве суммы  $n+l$  ниже по энергии находится орбиталь с меньшим значением  $n$  (табл. 2).

Таблица 2

Иллюстрация правила Клечковского для 3d, 4s и 4p орбиталей

Орбиталь	$n+l$	$n$	E
4s	$4+0=4$	4	$E_1$
3d	$3+2=5$	3	$E_2$
4p	$4+1=5$	4	$E_3$

$$E_1 < E_2 < E_3$$

Максимальная емкость каждой орбитали не может быть более двух электронов с двумя противоположно направленными спинами. В s состоянии не может быть больше двух электронов ( $n=1, l=0, m=0$ ) (рис.2 а),

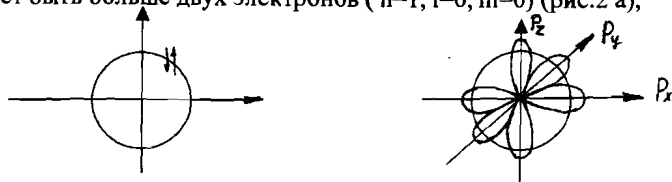


Рис.2. Атомные орбитали: а- атома водорода; б- атома азота.

p состоянию соответствуют три орбитали  $p_x, p_y, p_z$ , поэтому емкость p состояния составляет не более 6 электронов (рис. 2 б), максимальная емкость пяти d орбиталей – 10 электронов, а f – состояний – 14 электронов. Полному заполнению всех разрешенных орбиталей соответствует структура инертных газов. При этом необходимо учитывать, что энергия 3d орбиталей ниже, чем 3p орбиталей, но выше чем 4s орбиталей, поэтому 3d состояния заполняются в четвертом периоде. Аналогичное явление наблюдается для 4d, 4f. В качестве примера приведем строение атомов, содержащих 3d и 4f состояния табл. 3.

**Правило Хунда:** в пределах одного подуровня, то есть орбиталь с одним и тем же значением  $l$  (одной и той же энергией) электроны распределяются так, чтобы суммарный спин  $\sum m_s$  был максимален.

В качестве иллюстрации правила Хунда приведем строение атома азота  $1s^2 2s^2 2p^3$  (рис.3). неправильно правильно

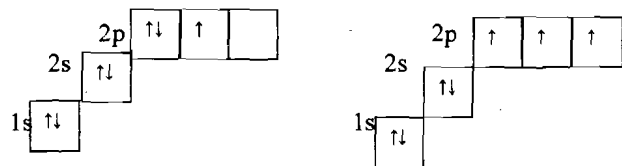


Рис.3. Иллюстрация правила Хунда на примере строения атома азота. В первом случае суммарный спин равен  $+1/2$ , а во втором  $1,5$ .

Краткая запись электронной конфигурации атома и распределение электронов по “квантовым ячейкам” означает следующее:

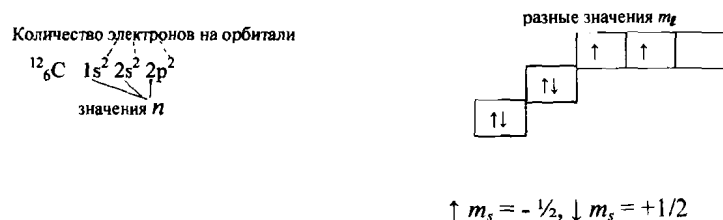


Рис. 4. Форма записи электронной конфигурации атома

Как видно из схемы электронной конфигурации углерода, строение атома осуществляется таким образом, что впереди величины орбитального квантового числа, обозначаемого буквой, ставится его главное квантовое число, а над буквенным обозначением цифрой указано число электронов, находящихся в этом состоянии.

Более детально энергетическое строение атома представлено в виде квантовых ячеек, каждая ячейка обозначает соответствующую орбиталь, а число электронов в ней обозначается стрелками, причем мысленно по оси ординат указана энергия данного квантового состояния табл. 3.

Иногда, когда наиболее важным является строение внешних уровней (валентных электронов), предыдущие уровни записываются кратко, например, [Ar], что означает электронное строение атома инертного газа аргона  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Для калия, тогда возможна запись:  $^{39}\text{K} [\text{Ar}]4s^1$ ,  $^{52}\text{Cr} [\text{Ar}]3d^5 4s^1$ .

Для большинства атомов распределение электронов по квантовым состояниям приведено в Приложении табл. П1.

# Современная периодическая

# система элементов Д.И.Менделеева

Group 1 Группа I	1	2
Period 1	1	2
1	<b>H</b> 1.00794 Hydrogen Водород	
2		
3	<b>Li</b> 6.941 Lithium Литий	<b>Be</b> 9.012182 Beryllium Бериллий
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11	<b>Na</b> 22.989770 Sodium Натрий	<b>Mg</b> 24.3050 Magnesium Магний

Атомная масса, относительная Atomic mass, relative	186.207	Atomic mass, relative
Атомный номер. Обозначение Atomic No. symbol	<b>75Re</b>	Atomic No. symbol
Распределение электронов Electron configuration	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup>	Electron configuration
Температура плавления (°C) Melting point (°C)	3180	Melting point (°C)
Температура кипения (°C) Boiling point (°C)	5627	Boiling point (°C)
Электроотрицательность (по Полингу/по Аллреду и Рохову) Electronegativity	1.9/1.46	Electronegativity
Название Name	<b>Rhenium</b>	Name
Латинское название Latin name	<b>Rhenium</b>	Latin name

3	4	5	6	7	8	9		
19 <b>K</b> 39.0983 Potassium Калий	20 <b>Ca</b> 40.078 Calcium Кальций	21 <b>Sc</b> 44.955910 Scandium Скандий	22 <b>Ti</b> 47.88 Titanium Титан	23 <b>V</b> 50.9415 Vanadium Ванадий	24 <b>Cr</b> 51.9961 Chromium Хром	25 <b>Mn</b> 54.938046 Manganese Марганец	26 <b>Fe</b> 55.845 Iron Железо	27 <b>Co</b> 58.93200 Cobalt Кобальт
37 <b>Rb</b> 85.4678 Rubidium Рубидий	38 <b>Sr</b> 87.62 Strontium Стронций	39 <b>Y</b> 88.90585 Yttrium Иттрий	40 <b>Zr</b> 91.224 Zirconium Цирконий	41 <b>Nb</b> 92.90638 Niobium Нйбий	42 <b>Mo</b> 95.94 Molybdenum Молибден	43 <b>Tc</b> 98.9062 Technetium Технеций	44 <b>Ru</b> 101.07 Ruthenium Рутений	45 <b>Rh</b> 102.90550 Rhodium Родий
55 <b>Cs</b> 132.90545 Cesium Цезий	56 <b>Ba</b> 137.327 Barium Барий	57 <b>La</b> 138.9055 Lanthanum Лантан	72 <b>Hf</b> 178.48 Hafnium Гафний	73 <b>Ta</b> 180.9479 Tantalum Тантал	74 <b>W</b> 183.84 Tungsten Вольфрам	75 <b>Re</b> 186.207 Rhenium Рений	76 <b>Os</b> 190.23 Osmium Осмий	77 <b>Ir</b> 192.217 Iridium Иридий
87 <b>Fr</b> [223] Francium Франций	88 <b>Ra</b> [226] Radium Радий	89 <b>Ac</b> [227] Actinium Актиний	104 <b>Rf</b> [261] Rutherfordium Резерфорд	105 <b>Db</b> [262] Dubnium Дубний	106 <b>Sg</b> [263] Seaborgium Сиборгий	107 <b>Bh</b> [264] Bohrium Борий	108 <b>Hs</b> [265] Hassium Хассий	109 <b>Mt</b> [268] Meitnerium Мейтнерий

* Element has no stable nuclides. For radioactive elements the value in parentheses refers to the number of nucleons (mass number) of the most stable isotope (IUPAC, 1995) * Элемент не имеет устойчивых изотопов. Для него в скобках приведено значение массового числа (число нуклонов в ядре) наиболее долгоживущего изотопа (ИЮПАК, 1995).	140.116 <b>58Ce</b> 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> Cerium Церий	140.90785 <b>59Pr</b> 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> Praseodymium Прометий	144.24 <b>60Nd</b> 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> Neodymium Неодим	(145) <b>61Pm</b> 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> Promethium Прометий	150.36 <b>62Sm</b> 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> Samarium Самарий	151.964 <b>63Eu</b> 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> Europium Европий
( ) Alternative english name ( ) American spelling of the element's name ( ) Alternative english name ( ) Американское написание названия элемента	(232) <b>90Th</b> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> Thorium Торий	(231) <b>91Pa</b> 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Protactinium Протактиний	(238) <b>92U</b> 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Uranium Уран	(239) <b>93Np</b> 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> Neptunium Нептуний	(239) <b>94Pu</b> 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> Plutonium Плутоний	(243) <b>95Am</b> 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> Americium Америций

13	14	15	16	17
5 <b>B</b> 10.811 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> Boron Бор	6 <b>C</b> 12.011 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> Carbon Углерод	7 <b>N</b> 14.00674 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> Nitrogen Азот	8 <b>O</b> 15.9994 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> Oxygen Кислород	9 <b>F</b> 18.9984032 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> Fluorine Фтор
13 <b>Al</b> 26.981539 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup> Aluminium Алюминий	14 <b>Si</b> 28.0855 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> Silicon Кремний	15 <b>P</b> 30.973761 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> Phosphorus Фосфор	16 <b>S</b> 32.066 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> Sulphur Сера	17 <b>Cl</b> 35.4527 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup> Chlorine Хлор
28 <b>Ni</b> 58.6934 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> Nickel Никель	29 <b>Cu</b> 63.546 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> Copper Медь	30 <b>Zn</b> 65.39 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> Zinc Цинк	31 <b>Ga</b> 69.723 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p <sup>1</sup> Gallium Галлий	32 <b>Ge</b> 72.61 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p <sup>2</sup> Germanium Германий
46 <b>Pd</b> 106.42 4d <sup>10</sup> Palladium Палладий	47 <b>Ag</b> 107.8682 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> Silver Серебро	48 <b>Cd</b> 112.411 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> Cadmium Кадмий	49 <b>In</b> 114.818 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup> Indium Индий	50 <b>Sn</b> 118.710 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> Tin Олово
78 <b>Pt</b> 195.078 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> Platinum Платина	79 <b>Au</b> 196.96655 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> Gold Золото	80 <b>Hg</b> 200.59 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> Mercury Ртуть	81 <b>Tl</b> 204.3833 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup> Thallium Таллий	82 <b>Pb</b> 207.2 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> Lead Свинец
110 <b>Uun</b> [289] Ununnilium Унуниллий	111 <b>Uuu</b> [289] Unununium Унунуний	112 <b>Uub</b> [289] Ununbium Унунбий	113 <b>Uut</b> [289] Ununtrium Унунтрий	114 <b>Uuq</b> [289] Ununquadium Унунквадий

10	11	12	13	14	15	16	17	18
28 <b>Ni</b> 58.6934 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> Nickel Никель	29 <b>Cu</b> 63.546 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> Copper Медь	30 <b>Zn</b> 65.39 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> Zinc Цинк	31 <b>Ga</b> 69.723 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p <sup>1</sup> Gallium Галлий	32 <b>Ge</b> 72.61 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p <sup>2</sup> Germanium Германий	33 <b>As</b> 74.92160 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p <sup>3</sup> Arsenic Мышьяк	34 <b>Se</b> 78.96 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p <sup>4</sup> Selenium Селен	35 <b>Br</b> 79.904 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p <sup>5</sup> Bromine Бром	36 <b>Kr</b> 83.80 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p <sup>6</sup> Krypton Криптон
46 <b>Pd</b> 106.42 4d <sup>10</sup> Palladium Палладий	47 <b>Ag</b> 107.8682 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> Silver Серебро	48 <b>Cd</b> 112.411 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> Cadmium Кадмий	49 <b>In</b> 114.818 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup> Indium Индий	50 <b>Sn</b> 118.710 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> Tin Олово	51 <b>Sb</b> 121.760 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> Antimony Сурьма	52 <b>Te</b> 127.60 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup> Tellurium Теллур	53 <b>I</b> 126.90447 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> Iodine Йод	54 <b>Xe</b> 131.29 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> Xenon Ксенон
78 <b>Pt</b> 195.078 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> Platinum Платина	79 <b>Au</b> 196.96655 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> Gold Золото	80 <b>Hg</b> 200.59 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> Mercury Ртуть	81 <b>Tl</b> 204.3833 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup> Thallium Таллий	82 <b>Pb</b> 207.2 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> Lead Свинец	83 <b>Bi</b> 208.98038 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> Bismuth Висмут	84 <b>Po</b> (210) 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup> Polonium Полоний	85 <b>At</b> (210) 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup> Astatine Астат	86 <b>Rn</b> (222) 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> Radon Радон

Рис. 5. Периодическая система Д.И.Менделеева



Таблица 3

## Электронное строение атомов

Элемент	Краткая запись электронной конфигурации	Применяемые правила
${}^1\text{H}$	$1s^1 \uparrow$	1. Принцип Паули
${}^2\text{He}$	$1s^2 \uparrow\downarrow$	1. Принцип наименьшей энергии 2. Принцип Паули
${}^7\text{Li}$	$1s^2 2s^1 \uparrow$	1. Принцип наименьшей энергии 2. Принцип Паули 3. Литий является s-элементом, т.к. последним электронами заполняется s-уровень
${}^{12}\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2 \uparrow \uparrow$	1. Правило Хунда – на 2p орбитали два электрона с одинаковыми спиновыми квантовыми числами
${}^{25}\text{Mn}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	1. Правило Хунда. 2. Принцип наименьшей энергии $E_{4s} < E_{3d}$ 3. Марганец является d-элементом, т.к. последним электронами заполняется d-уровень
${}^{39}\text{K}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	Принцип наименьшей энергии $E_{4s} < E_{3d}$
${}^{57}\text{La}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^6 6s^2$	1. Правило Хунда. 2. Принцип наименьшей энергии $E_{4s} < E_{3d}$ 3. Лантан является f-элементом, т.к. последним электронами заполняется f-уровень.

## 3. Геометрическая структура атома

На рис. 6 показана пространственная конфигурация s, p, d-состояний.

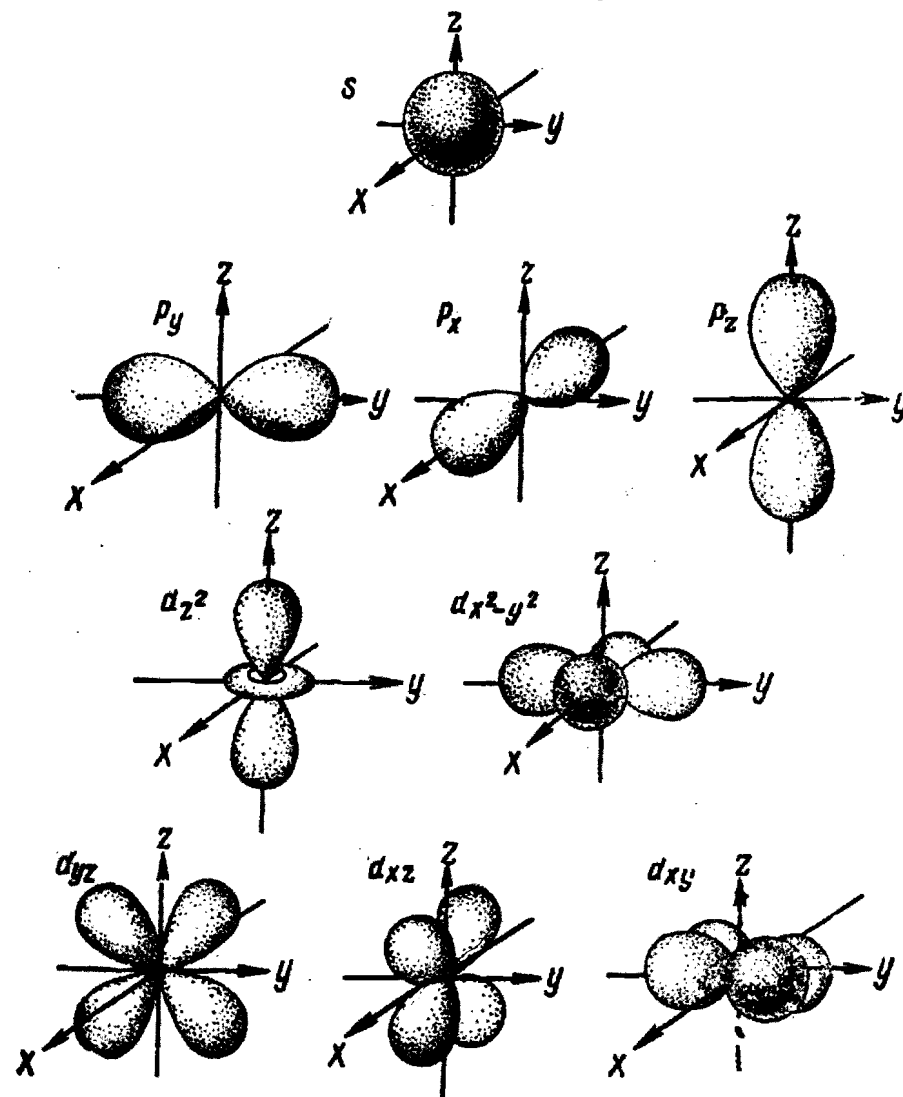


Рис. 6. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах

### Раздел III. Химическая связь

Основным понятием химической связи служит валентность. Валентность - это способность атома к образованию химической связи.

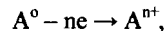
#### 1. Ионная связь

Ионная связь образуется за счет кулоновских сил притяжения положительно и отрицательно заряженных частиц, в данном случае ионов.

Способность атома к образованию положительно или отрицательно заряженного иона определяется его *потенциалом ионизации, сродством к электрону и электроотрицательностью.*

**Потенциал ионизации**, характеризует способность электронейтрального атома превращаться в положительно заряженный ион.

Иными словами это величина минимально необходимой энергии, которую нужно затратить для того, чтобы один моль атомов элемента превратить в положительно заряженный моль атомов ионов по реакции:



Например,  $Na + I_e \rightarrow Na^+ + e$

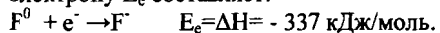
В табл. 4 приведены первые потенциалы ионизации атомов некоторых элементов. Чем больше потенциал ионизации атома, тем труднее отнять у него электрон, и тем менее устойчивым оказывается положительно заряженный ион. И наоборот, чем меньше потенциал ионизации, тем меньше нужно энергии для образования из него иона, тем легче из атома образуется положительно заряженный ион и тем более он устойчив.

Таблица 4

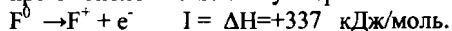
Первые потенциалы ионизации I

Процесс	Затраченная энергия		Процесс	Затраченная энергия	
	эВ	кДж/моль		эВ	кДж/моль
$F^0 - e \rightarrow F^+$	17,42	1682,0	$N^0 - e \rightarrow N^+$	14,54	1404,5
$Cl^0 - e \rightarrow Cl^+$	13,01	1256,0	$C^0 - e \rightarrow C^+$	11,26	1087,0
$Br^0 - e \rightarrow Br^+$	11,84	1143,0	$B^0 - e \rightarrow B^+$	8,30	801,0
$I^0 - e \rightarrow I^+$	10,44	1007,0	$Be^0 - e \rightarrow Be^+$	9,32	900,0
$H^0 - e \rightarrow H^+$	13,60	1313,0	$Li^0 - e \rightarrow Li^+$	5,39	520,0
$S^0 - e \rightarrow S^+$	10,40	1004,0	$Na^0 - e \rightarrow Na^+$	5,14	496,0
$Te^0 - e \rightarrow Te^+$	9,01	870,0	$Mg^0 - e \rightarrow Mg^+$	7,64	738,0
$Se^0 - e \rightarrow Se^+$	9,75	941,0	$Si^0 - e \rightarrow Si^+$	8,15	787,0

**Сродство к электрону** – это энергия, которая выделяется при добавлении электрона на валентную оболочку атома. Например, для атома фтора сродство к электрону  $E_e$  составляет:



Очевидно, что сродство к электрону атома фтора равно по значению и противоположно по знаку энергии ионизации фторид иона:



В табл.5 приведены значения сродства к электрону тех же атомов, что и в табл. 4.

Таблица 5

Сродство к электрону  $E_e$

Процесс	Выделяющаяся энергия		Процесс	Выделяющаяся энергия	
	эВ	кДж/моль		эВ	кДж/моль
$F^0 + e \rightarrow F^-$	3,60	348,0	$N^0 + e \rightarrow N^-$	0,05	5,0
$Cl^0 + e \rightarrow Cl^-$	3,80	367,0	$C^0 + e \rightarrow C^-$	2,10	203,0
$Br^0 + e \rightarrow Br^-$	3,54	342,0	$B^0 + e \rightarrow B^-$	0,33	32,0
$I^0 + e \rightarrow I^-$	3,29	318,0	$Be^0 + e \rightarrow Be^-$	0,00	0,0
$H^0 + e \rightarrow H^-$	0,74	71,0	$Li^0 + e \rightarrow Li^-$	0,54	52,0
$S^0 + e \rightarrow S^-$	2,07	200,0	$Na^0 + e \rightarrow Na^-$	0,47	45,0
$Te^0 + e \rightarrow Te^-$	3,6	347,0	$Mg^0 + e \rightarrow Mg^-$	0,32	31,0
$Se^0 + e \rightarrow Se^-$	3,5	338,0	$Si^0 + e \rightarrow Si^-$	1,46	141,1
$P + e \rightarrow P^-$	0,8	77,0	$Al^0 + e \rightarrow Al^-$	0,50	48,0

В целом последовательность изменения сродства к электрону атомов такая же, как и для потенциала ионизации. Элементы с большими энергиями ионизации имеют и большее сродство к электрону. Однако имеется несколько исключений. Так, фтор имеет более низкое сродство к электрону, чем хлор, еще большее различие в парах N-P и O-S.

Под *электроотрицательностью* чаще всего понимают способность атомов к образованию ионной связи. В наиболее простом случае электроотрицательность равна полусумме потенциала ионизации и сродства к электрону данного атома. Чем больше электроотрицательность и чем больше сродство к электрону, тем больше способность атома образовать отрицательный ион. Чем меньше электроотрицательность, тем больше способность образовать положительно заряженный ион.

В последствии К.Л. Полинг принял систему электроотрицательностей в относительных единицах, приписав ЭО атома водорода 2,1, тогда электроотрицательности остальных элементов также получают в относительных единицах. Система электротрицательностей неоднократно уточнялась, поэтому в таблице значения электроотрицательностей приведены наиболее вероятные ее значения.

По разности электроотрицательностей двух элементов устанавливают их стремление к образованию ионной связи. *Чем больше разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов, тем больше доля ионной связи в образующемся химическом соединении.*

Элемент с большей электроотрицательностью заряжается при этом отрицательно. Наибольшая возможная разность электроотрицательностей (табл.6) имеется между фтором 4 и цезием 0,7. Следовательно, для соединения CsF ионная связь будет выражена наиболее резко.

Зависимость доли ионной связи в химических соединениях от разности электроотрицательностей образующих его атомов, нелинейная и описывается уравнением типа:

$$i = \left[ 1 - e^{-0,26(\Delta\chi)^2} \right] 100, \%$$

где  $i$  - доля ионной связи, выраженная в процентах, а  $\Delta\chi$  - разность электроотрицательностей между атомами с большей и меньшей электроотрицательностями. Соответственно, доля ковалентной связи составляет величину, равную  $100 - i$  %.

Пример расчета доли ионной связи в молекуле NaCl.

$\chi_{\text{Na}} = 0,93$ ;  $\chi_{\text{Cl}} = 3,16$  (табл.6);  $\Delta\chi = 3,16 - 0,93 = 2,23$ . По формуле расчет приводит к несколько иному значению  $i = \left[ 1 - e^{-0,26(2,23)^2} \right] 100 = 71,6$  %.

Следовательно, в NaCl доля ионной связи составляет ~70 %, а ковалентной 30%. Практика показывает, что соединения, в которых доля ионной связи составляет не менее 50 %, могут рассматриваться как соединения с ионным типом связи. Соединения, в которых доля ионной связи колеблется от 15 до 40 % - как соединения с полярной связью. В таких соединениях химическая связь преимущественно ковалентного типа, т.е. осуществляется не за счет передачи, а за счет обобществления электронов, однако эта связь поляризована. Примерами таких соединений являются молекулы HCl, в которых при  $\Delta\chi = 3,16 - 2,2 = 0,96$  доля ионной связи составляет 16-19 % или H<sub>2</sub>O ( $\Delta\chi = 1,3$ ,  $i = 25-35$  %). Примером соединений с чисто ковалентным типом связи служат соединения из одинаковых атомов, в них  $\Delta\chi = 0$ ;  $i = 0$ , а также другие соединения с близкими значениями электроотрицательностей, например, карбид кремния SiC ( $\Delta\chi = 3,5 - 0,93 = 2,23$ ,  $i = 9,0-12$  %).

Зависимость между разностями электроотрицательностей и долей ионной связи приближенно дана на рис. 7. Так, например, для связи Si-O из разности электроотрицательностей, равной 1,7 можно установить примерно 50 % ионной связи.

Численное значение в системе электроотрицательностей не отличается большой точностью, поэтому корреляция между разностью электроотрицательностей и ионным характером связи носит приближенный характер. Особенно связи зависят, например, также от валентности элемента в данном соединении, от характера его окружения и др.



Рис. 7. Соотношение между разностью электроотрицательностью и ионным характером химической связи

Валентность атома участвующего в ионной связи, определяется количеством отданных или принятых электронов, например, NaCl валентность натрия и хлора равны 1. CaF<sub>2</sub> валентность Ca равна 2, а фтора единице.

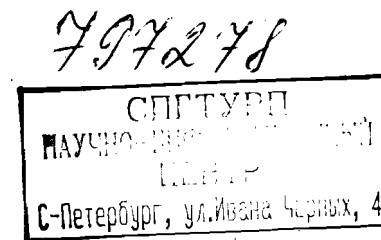


Таблица 6

Электроотрицательность элементов

Z	Элемент	ЭО	Z	Элемент	ЭО	Z	Элемент	ЭО
1	H	2,2	35	Br	2,74	69	Tm	1,11
2	He	-	36	Kr	-	70	Yb	1,06
3	Li	0,98	37	Rb	0,89	71	Lu	1,14
4	Be	1,57	38	Sr	0,99	72	Hf	1,23
5	B	2,04	39	Y	1,11	73	Ta	1,33
6	C	3,55	40	Zr	1,22	74	W	1,40
7	N	3,04	41	Nb	1,23	75	Re	1,46
8	O	3,44	42	Mo	1,30	76	Os	1,52
9	F	3,98	43	Tc	1,36	77	Ir	1,55
10	Ne	-	44	Ru	1,42	78	Pt	1,44
11	Na	0,93	45	Rh	1,45	79	Au	1,42
12	Mg	1,31	46	Pd	1,35	80	Hg	1,44
13	Al	1,61	47	Ag	1,42	81	Ti	1,44
14	Si	1,9	48	Cd	1,46	82	Pb	1,55
15	P	2,19	49	In	1,49	83	Bi	1,67
16	S	2,58	50	Sn	1,72	84	Po	1,76
17	Cl	3,16	51	Sb	1,82	85	At	1,90
18	Ar	-	52	Tc	2,01	86	Rn	-
19	K	0,82	53	I	2,21	87	Fr	0,86
20	Ca	1,0	54	Xe	-	88	Ra	0,97
21	Sc	1,36	55	Cs	0,86	89	Ac	1,00
22	Ti <sup>II</sup>	1,54	56	Ba	0,97	90	Th	1,11
23	V	1,45	57	La	1,08	91	Pa	1,14
24	Cr	1,56	58	Ce	1,08	92	U	1,22
25	Mn	1,60	59	Pr	1,07	93	Np	1,22
26	Fe	1,64	60	Nd	1,07	94	Pu	1,22
27	Co	1,70	61	Pm	1,07	95	Am	(1,2)
28	Ni	1,75	62	Sm	1,07	96	Cm	(1,2)
29	Cu	1,75	63	Eu	1,01	97	Bk	(1,2)
30	Zn	1,66	64	Cd	1,11	98	Cf	(1,2)
31	Ga	1,82	65	Tb	1,10	99	Es	(1,2)
32	Ge	2,02	66	Dy	1,10	100	Fm	(1,2)
33	As	2,20	67	Ho	1,10	101	Md	(1,2)
34	Sc	2,48	68	Er	1,11	102	(No)	(1,2)

Величина электроотрицательности для водорода приведена по Полингу, величины, напечатанные жирным шрифтом – по Литтлу и Джонсу. Величины в скобках оценены приблизительно, остальные данные по Оллреду и Рохову.

Таблица 7

Кажущиеся радиусы атомов (радиусы Полинга)

Атом	r, А	Атом	r, А	Атом	r, А	Атом	r, А
Ag	1.34	Ca	1.74	I	2.2	P	1.10
Ag <sup>+</sup>	1.26	Ca <sup>2+</sup>	0.99	K	2.03	P <sup>5+</sup>	0.35
Al	1.43	Cl	0.99	K <sup>+</sup>	1.33	Pt	1.30
Al <sup>3+</sup>	0.5	Cl <sup>-</sup>	1.81	Li	1.23	Pt <sup>2+</sup>	0.80
Au	1.34	Cl <sup>7+</sup>	0.27	Li <sup>+</sup>	0.68	Pt <sup>4+</sup>	0.65
Au <sup>3+</sup>	0.90	Cr	1.18	Mg	1.36	S	1.04
B	0.91	Cr <sup>3+</sup>	0.63	Mg <sup>2+</sup>	0.66	S <sup>2-</sup>	1.84
B <sup>3+</sup>	0.23	Cr <sup>6+</sup>	0.52	Mn	1.17	S <sup>4+</sup>	0.37
Ba	1.98	Cu	1.17	Mn <sup>7+</sup>	0.46	S <sup>6+</sup>	0.30
Ba <sup>2+</sup>	1.34	Cu <sup>2+</sup>	0.72	N	0.7	Si	1.17
Be	0.89	F	0.64	N <sup>3+</sup>	0.16	Si <sup>4+</sup>	0.42
Be <sup>2+</sup>	0.35	F <sup>-</sup>	1.33	N <sup>5+</sup>	0.13	Sb	1.41
Bi	1.5	Fe	1.17	Na	1.57	Sb <sup>5+</sup>	0.62
Bi <sup>3+</sup>	0.96	Fe <sup>2+</sup>	0.74	Na <sup>+</sup>	0.97	Sn	1.40
Br	1.14	Fe <sup>3+</sup>	0.64	Ni	1.15	Sn <sup>2+</sup>	0.93
Br <sup>-</sup>	1.96	Hg	1.44	Ni <sup>2+</sup>	0.69	Sn <sup>4+</sup>	0.71
C	0.77	Hg <sup>2+</sup>	1.10	O <sup>2-</sup>	1.4	Zn	1.25
C <sup>4+</sup>	0.16	I	1.83	O	0.66	Zn <sup>2+</sup>	0.74

*Энергия химической связи ионного типа*

Энергию химической связи между двумя разноименно заряженными ионами можно рассчитать по формуле:

$$E_{\min} = -\frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

где  $z^+$ ,  $z^-$  - число положительных и отрицательных зарядов

$e$  - величина одного элементарного заряда

$\epsilon$  - величина диэлектрической проницаемости среды, в которой происходит взаимодействие ионов (в сравнении с вакуумом).  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ,  $\epsilon_{\text{цр}} = 82\epsilon_0$  [Кл<sup>2</sup>/Дж м],  $n$  - коэффициент сжимаемости ( $12 < n < 5$ ).

*Энергия химической связи в ионном кристалле*

Кристаллы представляют собой гигантские молекулы, состоящие практически из бесконечного числа атомов, молекул или ионов, расположенных в определенном порядке. В ионном кристалле всегда имеет место большее число взаимодействий, чем между парой ионов. Учет всех этих взаимодействий описывается константой Маделунга  $A$ .

Энергия притяжения пары ионов в некотором кристалле равна:

$$E_{\min} = -AN \frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Значения констант Маделунга для некоторых ионных кристаллов (рис.8) представлены в табл.8.

Таблица 8

Постоянные Маделунга для некоторых кубических структур

Наименование	Постоянная Маделунга	Примеры
Кубическая, гранецентрированная типа NaCl.	1.748	NaCl, TiC, ZrC, MgO, CaO, TiO
Кубическая, объемно-центрированная типа CsCl	1.763	CsCl, Mo, W, $\beta$ -Fe
Кубическая, гранецентрированная типа ZnS (сфалерит)	6.522	ZnS, C алмаз, BeO
Кубическая, гранецентрированная типа CaF <sub>2</sub> (флюорит)	5.039	CaF <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Кубическая, объемно-центрированная типа Cu <sub>2</sub> O (куприт)	4.322	Cu <sub>2</sub> O

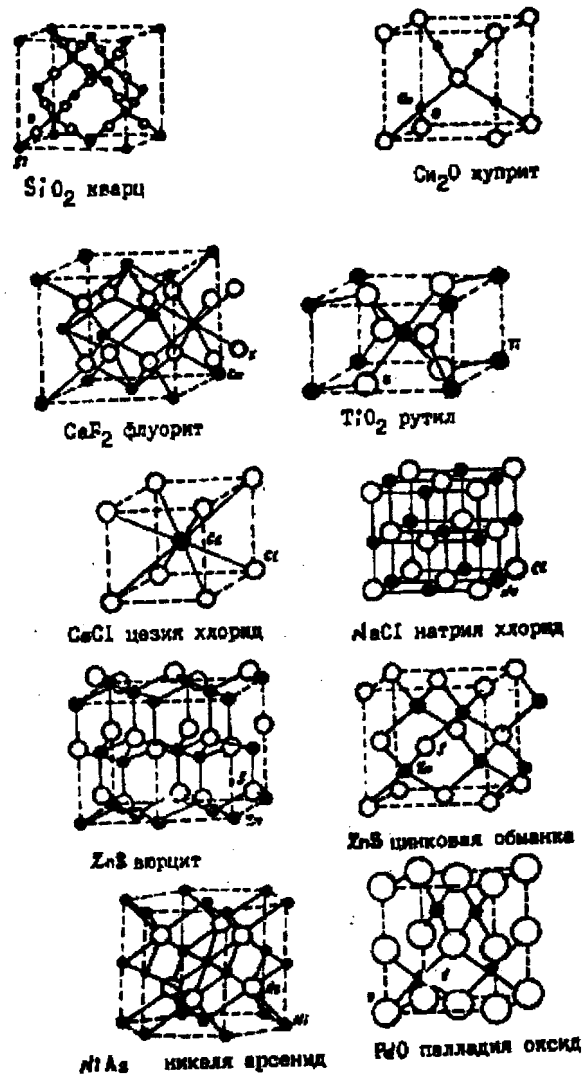


Рис. 8. Ионные кристаллы различных соединений

## 2. Ковалентная связь

Ковалентная связь между атомами формируется путем взаимодействия неспаренных электронов и вакантных мест атомных орбиталей. Упрощенно величина валентности в этом случае определяется числом неспаренных электронов и вакантных мест на атомных орбиталях.

Например, атом водорода на одной 1s – орбитали содержит один неспаренный электрон и одно вакантное для электрона место. Молекула водорода  $H_2$  образуется за счет заполнения вакантных мест двумя электронами (по одному от каждого атома) как это показано на рис.9.



Рис. 9. Перекрывание электронных орбиталей молекулы водорода

При этом происходит перекрывание 1s – орбиталей и образуется в молекуле  $H_2$  как бы одна орбиталь полностью заполненная двумя электронами.

Аналогичная ситуация возникает при взаимодействии неспаренных электронов атома водорода и 2p – орбитали атома фтора.

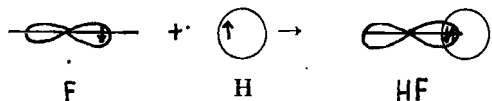


Рис.10. Перекрывание электронных орбиталей молекулы фтороводорода

На этом рисунке показаны только взаимодействующие орбитали, содержащие неспаренные электроны. Орбитали, содержащие пары электронов, т.е. полностью заполненные, не принимающие участие в образовании химической связи, не показаны, чтобы не загромождать рисунок, хотя разумеется они присутствуют в молекуле HF.

Возникновение химической связей можно изобразить также и другим способом, например в молекуле азота  $N_2$ .

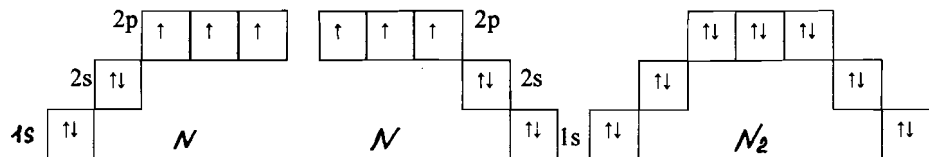


Рис. 11. Образование молекулы азота

Поскольку каждый атом азота содержит три неспаренных электрона и три вакантных места, то атомы в молекуле азота связаны между собой тройной связью. Из-за этого молекула азота  $N_2$  отличается очень высокой прочностью. Энергия разрыва всех трех связей составляет 154 кДж/моль.

Как видно из рисунков 9-11 молекулы водорода, фтороводорода и азота имеют линейную структуру, а валентный угол (угол между валентными связями составляет  $180^\circ$ ).

У атома кислорода на двух p – орбиталях содержится по одному на каждой орбитали два неспаренных электрона, а на третьей неподделенная пара электронов. Поскольку p- орбитали расположены под углом  $90^\circ$ , то и валентный угол, например в молекуле воды, близок к  $90^\circ$ .

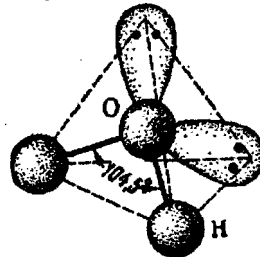


Рис. 12. Строение молекулы воды

Атом азота на трех p – орбиталях содержит, как было показано ранее, по одному электрону, поэтому с атомом водорода каждая орбиталь образует одну химическую связь (всего связей в молекуле три), валентные углы также близки к  $90^\circ$  (рис.13). Полученное соединение  $NH_3$  имеет пирамидальное строение, в одной из вершин находится атом азота.

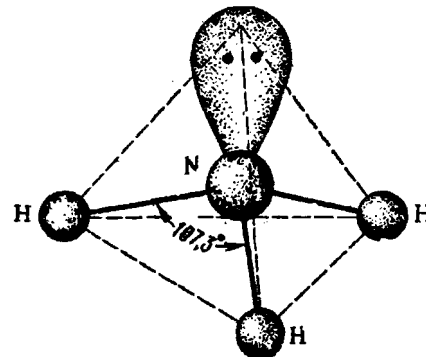


Рис.13. Строение молекулы аммиака

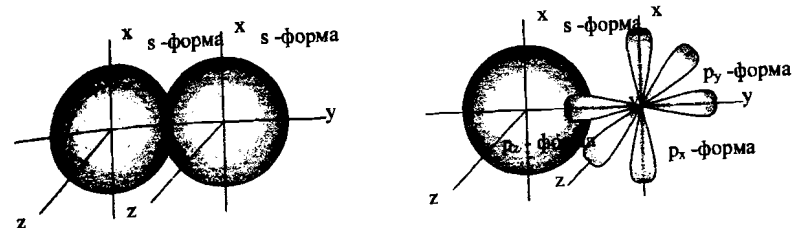
Ввиду различия электроотрицательностей атомов водорода, фтора, кислорода азота в молекулах  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  присутствует заметная доля ионной составляющей химической связи. Общая электронная пара (электронная плотность) смещена к более электроотрицательным атомам фтора, кислорода, азота, при этом положительный заряд смещен к атому водорода. Такие молекулы называют **полярными**. В молекулах  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  отрицательный заряд локализован соответственно около фтора, кислорода, азота, а положительный – около атома водорода. Это обстоятельство обуславливает специфические свойства полярных молекул, в частности, сольватацию, т.е. способность притягиваться друг к другу разноименными зарядами.

### 3. Типы перекрывания атомных орбиталей

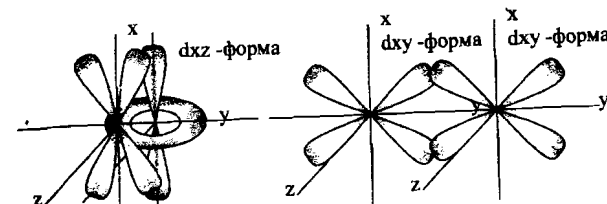
Из рис.9,10 видно, что ковалентная связь образуется путем обобществления электронов взаимодействующих атомов, путем перекрывания их орбиталей. В этом случае образуется электронная пара каждой химической связи за счет того, что обобществленные электроны и их орбитали принадлежат одновременно взаимодействующим атомам, причем электроны, участвующие в химической связи смещены в сторону более электроотрицательного атома.

Перекрывание орбиталей может происходить по трем типам: 1) вдоль оси, соединяющей ядра атомов –  $\sigma$ -связь. Для нее характерны s-s, s-p, p-p, d-d, s-d, и p-d – перекрывания; 2) перекрывание p-p, p-d и d-d орбиталей по обе стороны оси, соединяющей ядра атомов –  $\pi$ -связь; 3) в параллельных плоскостях, характерно только для некоторых типов d-d – орбиталей –  $\delta$ -связь. Некоторые формы перекрывания представлены на рис.14.

#### Способы $\sigma$ - перекрывания



#### Способы $\pi$ - перекрывания



#### Способы $\delta$ - перекрывания

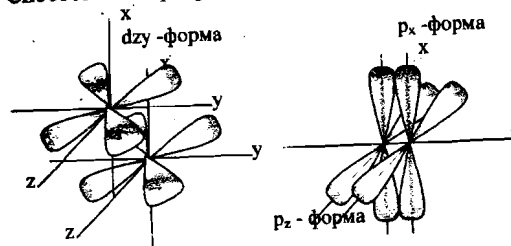


Рис. 14. Формы перекрывания атомных орбиталей

Например, в молекуле азота три связи: одна образуется  $\sigma$  – перекрыванием, а другие две могут перекрываться только  $\pi$  – типом.

### 4. Гибридные орбитали и гибридные связи

Расширение валентных возможностей атомов может осуществляться путем перемешивания энергетически близких орбиталей. Так, например, была непонятна возможность образования химических связей атомом бериллия:  $1s^2 2s^2 2p^0$ , трехвалентное состояние атома брома:  $1s^2 2s^2 2p^1$ , четырехвалентное состояние атома углерода:  $1s^2 2s^2 2p^2$  и т.д. Если рассматривать стационарное состояние этих

атомов, то окажется, что атом бериллия не содержит непарных электронов, атом бора – только один, а атом углерода только два. Выход из этого положения состоял в том, что  $2s$  – состояние и  $2p$  – состояние этих атомов могут смешиваться. В результате должны образоваться смешанные орбитали. Если, например, смешиваются одна  $s$ - орбиталь с одной  $p$ -орбиталью, то в результате должны образовываться две смешанные  $sp$  – орбитали.

На рис. 15,а показана форма одной гибридной орбитали. На рис.15, б – две гибридные  $sp$  – орбитали, полученные путем перемешивания одной  $s$  – и одной  $p$  – орбитали, каждая из которых содержит по одному непарному электрону, как это происходит у атома бериллия. При этом не нарушается ни принцип Паули, ни правило Хунда.

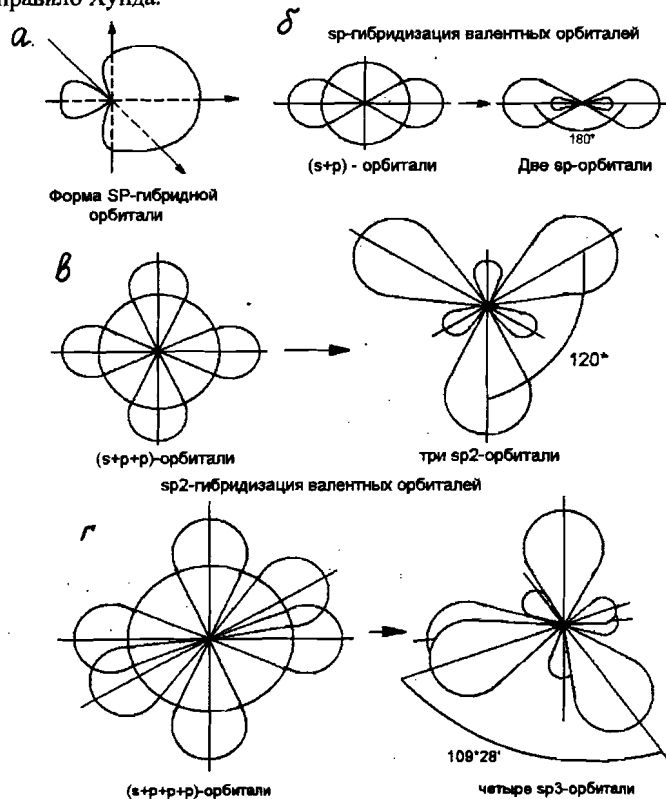


Рис. 15. Типы гибридизации: а - форма одной гибридной орбитали; б - вид  $sp$ -гибридизованных орбиталей; в - вид  $sp^2$ -гибридизованных орбиталей; г - вид  $sp^3$ -гибридизованных орбиталей

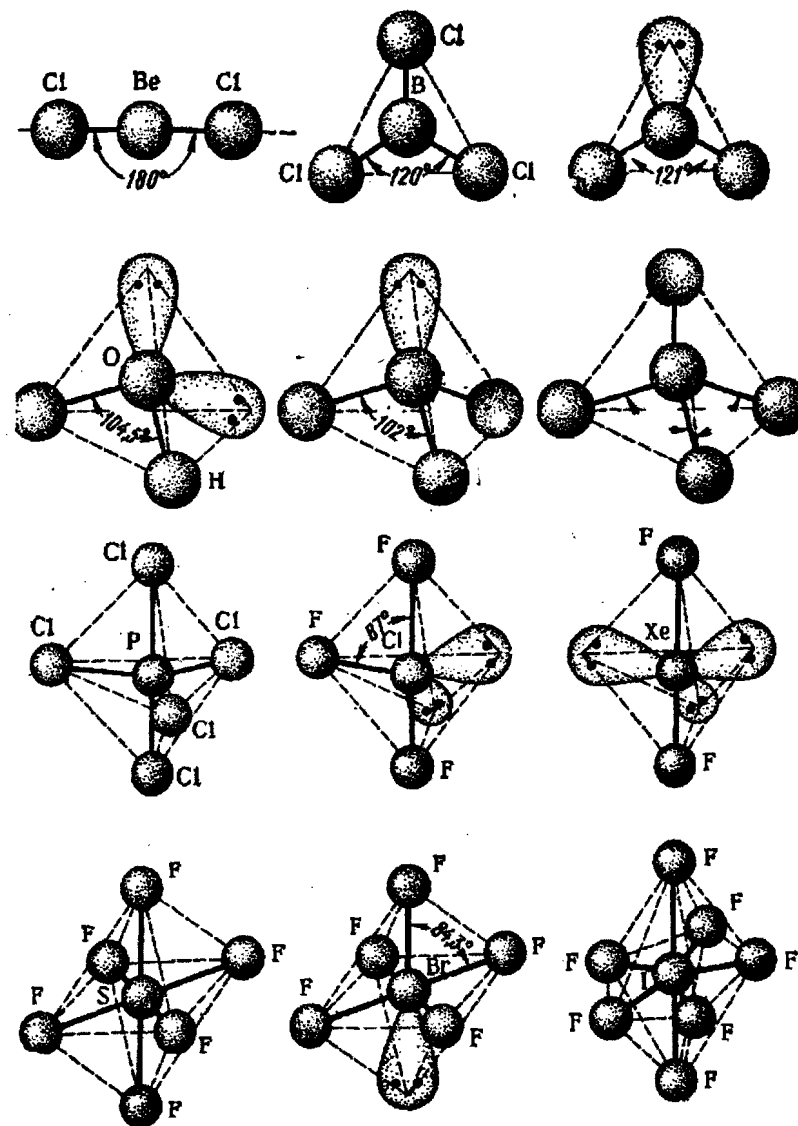


Рис.16. Геометрическая форма молекул



Таблица 9

Примеры молекул и соответствующие им типы гибридизации

Тип геометрической формы гибридизации	Валентный угол (град)	Общая формула молекул (иона)	Примеры
sp – линейная	180	AB <sub>2</sub> (1)	BO <sub>2</sub> , BeF <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> O, HCN, NCS <sup>-</sup> , SnO <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup> – треугольная	120	AB <sub>3</sub> (2)	AlF <sub>3</sub> , BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> , COF <sub>2</sub>
		AB <sub>2</sub> (3)	NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , SnF <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>
sp <sup>3</sup> – тетраэдрическая	109,5	AB <sub>4</sub> (4)	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , CCl <sub>4</sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SCl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> S <sup>2-</sup>
		AB <sub>3</sub> (5)	AsF <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SOF <sub>2</sub>
		AB <sub>2</sub> (6)	[BrF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , ClO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O,
		AB <sub>5</sub> (7)	AsF <sub>5</sub> , PCl <sub>5</sub> , PF <sub>5</sub> , SbCl <sub>5</sub>
sp <sup>3</sup> d – тригональная бипирамидальная	120	AB <sub>3</sub> (9)	BrF <sub>3</sub> , ClF <sub>3</sub> , [XeF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
		AB <sub>2</sub> (10)	[IBr <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , KrF <sub>2</sub> , XeF <sub>2</sub>
sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> – октаэдрическая	90	AB <sub>6</sub> (11)	[AlF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> , [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> , IO <sub>6</sub> <sup>5-</sup> , SF <sub>6</sub>
		AB <sub>3</sub> (12)	BrF <sub>5</sub> , [SbF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> – пентагональная бипирамида	72	AB <sub>7</sub> (13)	IF <sub>7</sub>

### 5. Метод молекулярных орбиталей

При сближении атомов атомные орбитали валентных электронов начинают взаимодействовать путем перекрывания друг друга. Поскольку движение электронов носит волновой характер, то перекрывание орбиталей можно представить как интерференцию стоячих волн с амплитудой, изменяющейся в пределах от +ψ до -ψ, где ψ – волновая функция с разностью фаз π, а n – целое число. Если встречаются амплитуды одного знака, то они складываются, т.е. суммарная амплитуда вероятности нахождения электрона возрастает:

$$\Psi_1 = N_1(\psi_A + \psi_B).$$

Здесь ψ<sub>A</sub> – волновая функция, описывающая движение одного электрона атома А, ψ<sub>B</sub> – волновая функция, описывающая движение одного электрона атома В, N<sub>1</sub> – коэффициент пропорциональности, учитывающий степень (глубину) перекрывания орбиталей (ψ<sub>A</sub> и ψ<sub>B</sub>), а вероятность нахождения электрона одновременно в поле действия атомов А и В равна ψ<sup>2</sup>:

$$\Psi_1^2 = N_1^2(\psi_A + \psi_B)^2 = N_1^2(\psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A \cdot \psi_B)$$

Если перекрываются атомные орбитали обоих атомов, имеющие амплитуды колебания разного знака, то общая амплитуда (Ψ<sub>2</sub>) уменьшается:

$$\Psi_2 = N_2(\psi_A - \psi_B),$$

И соответственно уменьшается плотность вероятности нахождения электрона в поле действия атомов А и В:

$$\Psi_2^2 = N_2^2(\psi_A - \psi_B)^2 = N_2^2(\psi_A^2 + \psi_B^2 - 2\psi_A \cdot \psi_B).$$

Видно, что в случае перекрывания атомных орбиталей, имеющих амплитуду колебания одного знака, вероятность нахождения электрона в поле действия двух атомов возрастает на величину 2ψ<sub>A</sub>·ψ<sub>B</sub>, так как Ψ<sub>1</sub><sup>2</sup> – это вероятность нахождения электрона в поле атома А, а Ψ<sub>2</sub><sup>2</sup> – это вероятность нахождения электрона в поле атома В, а в случае противоположных значений амплитуд вероятность нахождения электрона в поле действия двух атомов А и В уменьшается на величину 2ψ<sub>A</sub>·ψ<sub>B</sub>.

Таким образом из двух орбиталей атомов А и В, описанных функциями ψ<sub>A</sub> и ψ<sub>B</sub>, формируются две молекулярные орбитали ψ<sub>1</sub> и ψ<sub>2</sub>. При этом величиной ψ<sub>1</sub> определяется волновая функция химической связи за счет увеличения вероятности нахождения электрона в поле действия двух атомов. Такая ψ<sub>1</sub> – функция называется связывающей, а ее орбиталь – связывающей молекулярной орбиталью. Величиной ψ<sub>2</sub> определяется волновая функция разрыхляющей молекулярной орбитали.

Потенциальная энергия связывающей орбитали существенно меньше потенциальной энергии разрыхляющей орбитали, поэтому электронами вначале заполняется связывающая орбиталь, а потом разрыхляющая. На рис.16, а показана энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей МО из двух орбиталей АО на примере молекулы водорода. За нулевое состояние принято исходное состояние изолированных атомов водорода. Связывающая молекулярная орбиталь σ<sub>s</sub> дает выигрыш энергии, а разрыхляющая σ<sub>s</sub><sup>\*</sup> – такой же проигрыш энергии. Поскольку любая система стремится к состоянию с минимумом энергии, то электроны атомов при их взаимодействии сначала заполняют связывающую орбиталь, а разрыхляющая остается вакантной.

Метод молекулярных орбиталей, использующийся для анализа химической связи, позволяет установить возможность ее образования, оценить ее прочность по энергии разрыва. Сделать вывод о кратности химической связи по силе занятых электронами связывающих орбиталей, определяемой выражением: (n<sub>σ</sub> - n<sub>σ\*</sub>)/2, где n<sub>σ</sub>, n<sub>σ\*</sub> – число электронов, находящихся на связывающих и разрыхляющих орбиталях.

На рис. 17, б представлено образование молекулярных орбиталей в простейшей многоатомной молекуле – линейной молекуле BeH<sub>2</sub>. Они образуются при комбинации 1s – орбиталей атомов водорода с 2s- и одной из 2p- орбиталей атома Be. Остальные две 2p- орбитали атома Be в образовании связей не участвуют и на энергетической диаграмме (в поле молекулярных орбиталей) классифицируются как несвязывающие π<sup>0</sup> – МО, т.е. как имеющие нулевое взаимодействие с 1s – орбиталями атомов H.

Общая последовательность заполнения электронами молекулярных связывающих и разрыхляющих орбиталей такая же как и атомных. Сначала заполняются молекулярные орбитали с наименьшей потенциальной энергией, а затем – по мере возрастания потенциальной энергии.

$$\sigma_s < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p} < \pi_{2py} \approx \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* < \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

Емкость каждой молекулярной орбитали, в соответствии с принципом Паули, как и атомных – не более двух электронов. Электроны распределяются на молекулярных орбиталях в соответствии с правилом Хунда. При этом общее число молекулярных орбиталей (связывающих и разрыхляющих) должно быть равно числу образующих их атомных орбиталей. Это означает, что образование каждой связывающей молекулярной орбитали будет сопровождаться образованием разрыхляющей, а заселенность этих орбиталей зависит от количества электронов, имеющих у атомов.

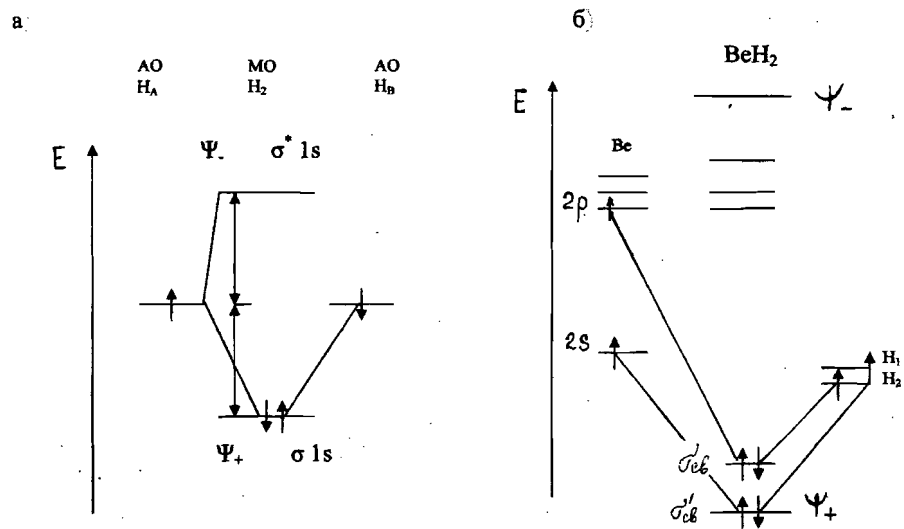


Рис. 17. Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей: а - атома водорода; б - молекулы BeH<sub>2</sub>

При конструировании молекулярных орбиталей из атомных некоторые трудности может вызвать то обстоятельство, что у взаимодействующих атомов даже одни и те же (по набору квантовых чисел) орбитали обладают разной потенциальной энергией (рис. 18). С увеличением порядкового номера элемента потенциальная энергия 1s, 2s, 2p, 3s и других орбиталей снижается. Эта

особенность учитывается коэффициентом S, который равен доле участия или иной атомной орбитали в создании молекулярной орбитали:

$$\Psi_{cb} = N_{cb}(S\Psi_A + \Psi_B)$$

Если принять, что энергия атомной орбитали атома А больше или равна энергии атомной орбитали атома В, то  $0 < S < 1$ . В предельных случаях:  $S \rightarrow 1$  означает, что энергия взаимодействующих атомных орбиталей равны и связывающая молекулярная орбиталь в равной степени определяется атомными орбиталями атомов А и В:

$$\Psi_{cb} = N_{cb}(\Psi_A + \Psi_B)$$

$S \rightarrow 0$  означает, что энергия атомной орбитали атома А настолько велика, что ее доля участия в связывающей молекулярной орбитали стремится к 0 и волновая функция связывающей молекулярной орбитали определяется только волновой функцией взаимодействующей орбитали атома В:  $\Psi_{cb} = N_{cb}\Psi_B$ .

В этом случае атомные орбитали не могут создать молекулярную орбиталь.

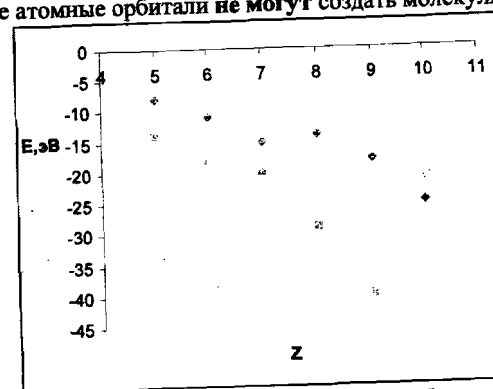


Рис. 18. Изменение потенциальной энергии АО s и p состояний в зависимости от порядкового номера атомов

## Раздел IV. Термодинамика и кинетика химических реакций

### 1. Энергетические характеристики вещества и химических реакций

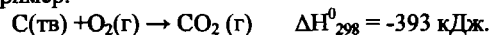
**Термодинамика** – наука о превращениях одних видов энергии и работы в другие.

**Тепловым эффектом** химической реакции называется изменение энергии при изобарном переходе одного числа молей исходных веществ в соответствующее число молей продуктов реакции.

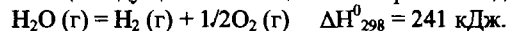
Тепловой эффект химической реакции измеряется изменением энтальпии при переходе системы из состояния исходных веществ в состояние продуктов реакции.

**Энтальпией** (теплотой) образования сложного вещества из простых веществ называется тепловой эффект реакции образования данного вещества из простых веществ в стандартных состояниях, отнесенных к одному моллю получающегося вещества. Для краткости ее называют стандартной энтальпией (теплотой) образования и обозначают  $\Delta H_{298}^0$ .

Если в ходе химической реакции происходит нагревание реакционной смеси, то такую реакцию называют экзотермической (реакция идет с выделением тепла), например:



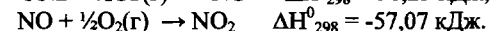
Реакции идущие с поглощением энергии - эндотермическими:



Поскольку абсолютное значение теплосодержания (энтальпии) измерить невозможно, то общепринято, что стандартное (при нормальных условиях) значение энтальпии простых веществ равно 0, а энтальпия реакции образования сложного вещества называется энтальпией (теплотой) образования данного вещества.

**Закон Гесса:** энтальпия реакции зависит от природы и состояния реагирующих (исходных и конечных) веществ и не зависит от числа и характера промежуточных ступеней, через которые может проходить химическая реакция.

**Пример 1.** Вычислить энтальпию образования  $\text{NO}_2$  из простых веществ  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ , если известно, что



Графически это может быть представлено следующим образом (рис. 19).

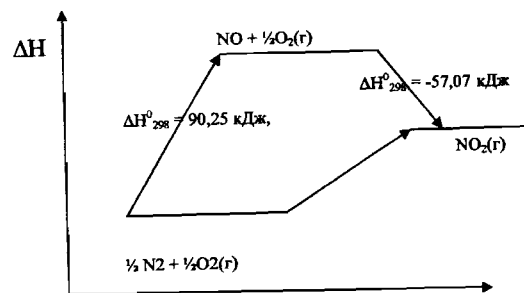


Рис. 19. Изображение закона Гесса

Тепловой эффект (энтальпия) химической реакции  $1/2 \text{N}_2 + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NO}_2$  равен сумме тепловых эффектов реакций 1 и 2  $\Delta H_{298}^0 = 90,25 + (-57,07) = 33,18 \text{ кДж}$ . Из закона Гесса вытекают два следствия, важные для расчетов.

1. Для любой реакции при постоянном давлении изменение энтальпии  $\Delta H$  равно разности между суммой энтальпии образования продуктов реакции и суммой энтальпии образования исходных веществ.

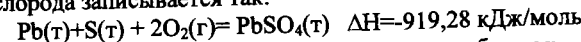
$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = \sum p_i \Delta H_{298}^0 \text{ прод. реак.} + \sum p_j \Delta H_{298}^0 \text{ исходных веш.}$$

2. Для любой реакции при постоянном давлении изменение энтальпии  $\Delta H$  равно разности между суммой энтальпий горения исходных веществ и суммой энтальпий горения продуктов реакции.

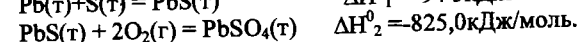
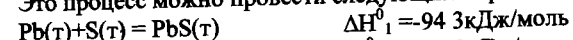
$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = \sum p_i \Delta H_{298}^0 \text{ стгор. исходных веш} + \sum p_j \Delta H_{298}^0 \text{ стгор. прод. реак.}$$

Важнейшей характеристикой любого сложного вещества служит стандартное изменение энтальпии при его образовании из простых веществ -  $\Delta H_{298}^0$ . Эта величина представляет собой изменение энтальпии реакции, в которой 1 моль вещества образуется из простых веществ причем все они должны находиться в стандартном состоянии. За стандартное состояние принято считать  $T=298 \text{ К}$  и  $P=1 \text{ ат.}(103,1 \text{ кПа})$ .

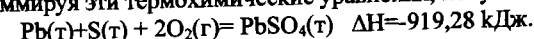
**Пример 2.** Термохимическое уравнение образования сульфата свинца из металлического свинца, кристаллической серы и газообразного молекулярного кислорода записывается так:



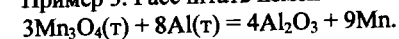
Это процесс можно провести следующим образом:



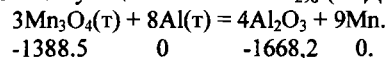
Суммируя эти термохимические уравнения, получаем



**Пример 3.** Рассчитать изменение энтальпии реакции в стандартных условиях:



Используя данные табл. 10, в которой приводятся стандартные значения энтальпии образования соединений из простых веществ, запишем под каждым из веществ соответствующее значение  $\Delta H^0_{298}$  (в кДж/моль):



Используя первое следствие из закона Гесса, запишем уравнение теплового баланса:

$$\Delta H^0_{298} = 4 \Delta H^0_3 + 9 \Delta H^0_4 - 3 \Delta H^0_1 - 8 \Delta H^0_2.$$

Следует отметить, что табличные энтальпии образования  $\Delta H^0_i$  относятся к 1 моль соответствующих соединений. По своей природе изменение энтальпии является величиной экстенсивной, т.е. пропорциональной массе вещества. Поэтому при вычислении  $\Delta H^0_{298}$  реакции необходимо умножить число молей (стехиометрический коэффициент) каждого вещества на  $\Delta H^0_i$  образования 1 моля. После подстановки численных значений  $\Delta H^0_i$  в уравнение теплового баланса получим:

$$\Delta H^0_{298} = -4 \cdot 1668,2 + 3 \cdot 1388,5 = -2529,37 \text{ кДж.}$$

Таким образом, реакция алюмотермического восстановления  $Mn_2O_4$  сопровождается значительным выделением тепла, которое, не успевая рассеяться в окружающем пространстве, вызывает сильное разогревание реакционной смеси.

Таблица 10

Термодинамические характеристики веществ.

Вещество	Состояние	$S^0_{298}$ , энтропия Дж/(моль·К)	$\Delta H^0_{298}$ , энтальпия кДж/моль	Вещество	Состояние	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль
Ag	г	172,6	288,9	Al(OH) <sub>3</sub>	тв	70,1	-1294,3
Ag	тв	42,5	0,0	AlI <sub>3</sub>	тв	200,6	-314,3
AgBr	тв	107,1	-100,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	тв	51,0	-1668,2
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	тв	167,2	-505,8	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	тв	96,1	-508,3
AgCl	г	244,5	-96,9	As	г	173,9	253,3
AgCl	тв	96,1	-127,0	As	тв	35,1	0,0
AgClO <sub>4</sub>	тв	-	-32,6	AsCl <sub>3</sub>	г	326,9	-299,9
AgF	тв	83,6	-202,7	AsF <sub>3</sub>	г	288,8	-912,5
AgI	тв	114,1	-62,3	AsH <sub>3</sub>	г	222,4	66,9
AgNO <sub>3</sub>	тв	140,9	-122,9	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	тв	105,3	-913,7
Ag <sub>2</sub> O	тв	121,6	-30,5	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	тв	107,0	-618,6
Ag <sub>2</sub> S	тв	140,6	-33,3	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	тв	-	-146,3
Al	г	164,3	0,0	B	тв	6,7	0,0
Al	тв	28,3	7,5	B	г	153,4	406,3
Al(CH <sub>3</sub> )CO	тв	-	-1890,7	BBr <sub>3</sub>	г	323,9	-186,4
AlBr <sub>3</sub>	тв	183,9	-129,1	BCl <sub>3</sub>	г	229,7	-395,0
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	тв	104,5	-	BF <sub>3</sub>	г	253,7	-1109,3
AlCl <sub>3</sub>	тв	167,2	-	BH	г	165,5	308,5
AlF <sub>3</sub>	тв	96,1	-1299,9	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	г	232,4	31,3
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	тв	239,2	-3441,8	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	тв	53,9	-1262,3
AlN	г	20,2	-318,1	CH <sub>4</sub>	г	186,0	-74,8

Вещество	Состояние	$S^0_{298}$ , энтропия Дж/(моль·К)	$\Delta H^0_{298}$ , энтальпия кДж/моль	Вещество	Состояние	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль
Ba	тв	66,9	0,0	Fe(OH) <sub>2</sub>	тв	79,4	-567,6
BaCO <sub>3</sub>	тв	112,0	-1217,6	Fe(OH) <sub>3</sub>	тв	-	-823,4
BaCl <sub>2</sub>	тв	125,4	-859,4	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	тв	282,8	-2580,3
BaO	тв	70,2	-557,6	FeSO <sub>4</sub>	тв	107,5	-927,6
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	тв	213	-979,0	FeS <sub>2</sub>	тв	52,9	-163,2
BaS	тв	-	-433,1	FeS	тв	60,3	100,4
Ba(OH) <sub>2</sub>	тв	108,8	-941,4	FeCl <sub>2</sub>	тв	118,0	-341,7
BaSO <sub>4</sub>	тв	132,1	-1463,8	FeCl <sub>3</sub>	тв	142,0	-397,0
BeO	г	197,2	49,3	CBR <sub>4</sub>	г	357,4	50,1
BeO	тв	14,2	-610,3	CCl <sub>4</sub>	г	309,3	-106,6
Bi	г	186,8	207,7	COCl <sub>2</sub>	г	288,8	-222,8
Bi	тв	56,8	0,0	CS <sub>2</sub>	г	237,4	115,4
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	тв	151,3	-576,4	COS	г	231,1	-137,1
Br	г	174,7	111,6	Ca	тв	41,4	0,0
Br <sub>2</sub>	г	244,9	30,5	CaO	тв	39,7	-634,9
BrCl	г	239,5	14,6	CaCO <sub>3</sub>	тв	92,8	-1206,3
C(алмаз)	тв	2,4	1,9	Ca(OH) <sub>2</sub>	тв	76,0	-985,6
C(графит)	тв	5,7	0,0	CaS	тв	56,4	-481,9
C	г	158,0	717,7	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	тв	155,0	-2344,0
CO	г	197,7	-110,3	CaSO <sub>4</sub>	тв	-1436	106,7
CO <sub>2</sub>	г	213,6	393,3	Cl	г	165,1	121,2
CrO <sub>3</sub>	тв	20,9	-578,5	Cl <sub>2</sub>	г	222,8	0,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	тв	81,1	-1127,3	ClO <sub>2</sub>	г	236,6	103,2
Cs	тв	82,7	0,0	Cl <sub>2</sub> O	г	266,2	76,1
Cs <sub>2</sub> O	тв	-	-317,2	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	г	-	265,0
Cu	тв	33,2	0,0	ClF	г	217,8	-55,6
CuBr <sub>2</sub>	тв	146,4	-142,7	ClF <sub>3</sub>	г	278,4	-154,7
CuCO <sub>3</sub>	тв	87,8	-594,4	Cr	г	173,9	336,5
CuCl <sub>2</sub>	тв	108,1	-215,6	Cr	тв	23,8	0,0
CuF	тв	66,1	-256,0	Ge	тв	42,2	0,0
CuF <sub>2</sub>	тв	68,6	-537,6	GeO	г	219,4	-95,3
CuI	г	254,9	259,1	GeO <sub>2</sub>	тв	-	-536,3
Cu(OH) <sub>2</sub>	тв	83,	-444,3	H	г	114,5	217,8
CuO	тв	43,4	-155,0	H <sub>2</sub>	г	130,4	0,0
CuS	тв	66,4	-48,5	B	г	123,3	221,5
Cd	тв	51,4	0,0	B <sub>2</sub>	г	144,6	0,0
CdO	тв	54,7	-254,1	HD	г	143,3	0,2
CdS	тв	71,0	-144,2	HBO <sub>2</sub>	тв	46,0	-781,2
F	г	158,4	76,5	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	тв	89,4	-1087,6
F <sub>2</sub>	г	203,1	0,0	HBr	г	198,1	-36,2
F <sub>2</sub> O	г	246,2	23,0	HCl	г	186,4	-92,3
Fe	тв	27,2	0,0	HF	г	173,5	-268,3
FeO	тв	53,9	-266,2	H <sub>2</sub> O	г	188,5	-241,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	тв	88,9	-821,4	H <sub>2</sub> O	ж	-	-187,2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	тв	146,3	-1116,0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ж	-	-187,2

Продолжение табл. 10

Вещество	Состо- яние	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> , энтропия Дж/(мольК)	ΔH <sup>0</sup> <sub>298</sub> , энтальпия кДж/моль	Вещество	Состо- яние	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> , Дж/(моль К)	ΔH <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	г	232,8	-132,9	NaCl	ж	115,4	-407,5
HeS	г	205,4	-20,1	Na <sub>2</sub> O	тв	72,7	-415,5
H <sub>2</sub> Se	г	221,1	85,7	NaOH	тв	-	-426,4
H <sub>2</sub> Te	г	234,1	154,2	Ni	тв	30,1	0,0
HI	г	206,0	25,9	NiO	тв	38,4	-244,1
HN <sub>3</sub>	г	237,0	293,8	Ni(OH) <sub>2</sub>	тв	79,4	-537,5
HNO <sub>2</sub>	ж	164,4	-115,9	KCl	тв	82,3	-435,5
HNO <sub>3</sub>	ж	155,6	-174,1	KClO <sub>4</sub>	тв	150,9	-433,0
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ж	190,0	-699,0	KClO <sub>3</sub>	тв	142,9	-390,8
HCN	ж	127,3	107,2	KH	г	197,7	125,4
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ж	200,8	-1271,9	Li	г	138,8	155,1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	тв	110,4	-1279,0	Li	тв	28,0	0,0
H <sub>2</sub> S	г	205,7	-20,9	Li <sub>2</sub>	г	196,9	198,9
H <sub>2</sub> S	ж	123,6	-39,7	Li <sub>2</sub> O	тв	-	-595,2
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	ж	217,0	-613,4	LiO	тв	50,1	-486,9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ж	156,9	-814,2	LiH	г	170,5	128,3
Hg	г	174,7	61,0	LiBr	г	224,9	-171,4
Hg	ж	77,3	0,0	LiCl	г	213,2	-221,5
HgBr	г	271,7	96,1	LiI	г	232,8	-66,9
HgCl	г	260,0	79,4	Mg	тв	32,6	0,0
HgH	г	219,0	242,8	MgO	тв	26,7	-601,1
HgI	г	280,5	137,9	MgCO <sub>3</sub>	тв	65,6	-1111,9
HgS	тв	77,8	-58,1	Mn	тв	31,7	0,0
HgO	тв	73,1	-90,3	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	тв	-	-1388,5
I	г	180,6	106,6	MnCO <sub>3</sub>	тв	85,7	-894,1
IBr	г	258,3	40,5	MnO	тв	60,2	-384,6
ICI	г	247,0	17,5	MnO <sub>2</sub>	тв	53,1	-520,4
K	тв	63,5	0,0	Mn(OH) <sub>2</sub>	тв	88,2	-693,0
K	г	160,1	89,9	P	г	163,0	314,3
K <sub>2</sub>	г	249,5	128,7	P <sub>2</sub>	г	217,8	141,3
KCl	г	239,1	-215,7	P <sub>4</sub>	г	279,6	54,8
N	г	153,0	470,2	PBr <sub>3</sub>	г	347,4	-150,1
N <sub>2</sub>	г	191,4	0,0	PCl <sub>3</sub>	г	311,4	-306,0
NH <sub>3</sub>	г	192,3	-46,0	PCl <sub>5</sub>	г	324,3	-591,5
NH <sub>4</sub> Cl	тв	94,5	-315,2	PH <sub>3</sub>	г	209,8	9,2
NO	г	210,2	90,3	Pb	тв	64,8	0,0
NO <sub>2</sub>	г	240,3	33,8	PbCO <sub>3</sub>	тв	130,8	-699,3
N <sub>2</sub> O	г	219,8	81,5	PbO	тв	69,4	-217,8
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	г	-	83,6	PbO <sub>2</sub>	тв	76,5	-276,3
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	тв	-	-41,8	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	тв	211,1	-734,0
Na	г	153,4	108,7	Pb(OH) <sub>2</sub>	тв	87,8	-514,1
Na	тв	51,0	0,0	PbS	тв	91,1	-94,0
Na <sub>2</sub>	г	229,9	142,1	PbSO <sub>4</sub>	тв	147,1	-917,5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	тв	135,8	-1129,8	S	г	167,6	222,3
NaHCO <sub>3</sub>	тв	102,0	-946,8	S	тв	31,7	0,0

Окончание табл.10

Вещество	Состо- яние	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> , энтропия Дж/(мольК)	ΔH <sup>0</sup> <sub>298</sub> , энтальпия кДж/моль	Вещество	Состо- яние	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> , Дж/(моль К)	ΔH <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль
NaAlO <sub>2</sub>	тв	70,7	-1133,0	S <sub>2</sub>	г	-	125,0
NaBr	ж	142,1	-361,8	S <sub>6</sub>	г	-	105,7
NaCH <sub>3</sub> CO	тв	124,3	-708,7	SO <sub>2</sub>	г	248,3	-293,0
O	г	160,9	247,4	SO <sub>3</sub>	г	255,8	-395,0
O <sub>2</sub>	г	204,8	0,0	SF <sub>6</sub>	г	290,5	-1095,1
O <sub>3</sub>	г	237,4	142,1	Sr	г	164,2	163,8
Sb	тв	43,9	0,0	Sr	тв	54,3	0,0
Sb	г	180,1	254,1	SrO	тв	54,3	-589,8
SbCl <sub>3</sub>	г	337,7	-314,3	SrS	г	-	79,4
SbCl <sub>5</sub>	г	-	-392,5	Te	г	182,3	198,9
Se	г	176,4	201,5	Te	тв	49,7	0,0
Se <sub>2</sub>	г	251,6	138,3	TeF <sub>6</sub>	г	337,3	-1316,7
SF <sub>6</sub>	г	313,9	-1028,3	TeO <sub>2</sub>	тв	71,0	-324,8
Si	г	167,6	367,8	Ti	тв	302,6	0,0
Si	тв	18,8	0,0	TiO <sub>2</sub>	тв	50,1	-940,1
SiF <sub>4</sub>	г	284,2	-154,7	TiCl <sub>4</sub>	г	352,8	-759,0
SiH <sub>4</sub>	г	203,5	-61,8	Zn	г	160,9	130,4
SiO	г	206,0	-111,6	Zn	тв	41,8	0,0
SiO <sub>2</sub>	тв	42,6	-856,9	ZnO	тв	43,9	-347,8
Sn	г	168,0	301,0	ZnS	г	-	-58,5
Sn	тв	81,4	0,0				
SnO	тв	56,4	-285,9				
SnO <sub>2</sub>	тв	52,2	-550,2				

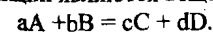
## 2. Кинетика химических реакций

**Химическая кинетика** – это наука о скоростях и механизмах (способах осуществления) химических реакций.

Основной закон химической кинетики – **закон действующих масс**, который формулируется так: скорость химической реакции пропорциональна парциальным давлениям (активным концентрациям) реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Скорость сложность химической реакции, состоящей из нескольких стадий, определяется скоростью самой медленной стадией, которая называется лимитирующей.

Допустим, вещество А реагирует с веществом В, в результате продуктами реакции являются вещество С и D по реакции:



Тогда скорость превращения А и В в С D определяется как

$V = k [A]^a [B]^b$ , где [А], [В] – парциальные давления или активные концентрации веществ А и В, а, b – соответствующие стехиометрические коэффициенты, k – коэффициент пропорциональности, который численно

равен  $V$  скорости реакции при  $[A], [B] = 1$ . Этот коэффициент пропорциональности называют константой скорости химической реакции в данном случае константой скорости превращения  $A$  и  $B$  в  $C$  и  $D$ .

Пример 1. Для реакции синтеза аммиака  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ , скорость химической реакции может быть представлена выражением:  $\bar{V} = \bar{k}_1 [N_2] [H]^3$ .

Одновременно с этой реакцией, которую называют как правило прямой, протекает обратная реакция превращения  $C$  и  $D$  в  $A$  и  $B$ , которую называют обратной реакцией, например, реакция превращения аммиака в азот и водород  $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ . Тогда скорость такой реакции будет равна:  $\bar{V} = \bar{k}_2 [NH_3]^2$ .

Константа скорости показывает интенсивность прохождения химической реакции как прямой, так и обратной. Ее величина зависит главным образом от температуры и состояния реагирующих веществ. Зависимость константы скорости реакции и, следовательно, скорости реакции от температуры определяется

$$\text{уравнением Аррениуса: } k = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель (постоянный для данного случая);  $E_a$  – энергия активации.

**Энергия активации** это наименьшее количество энергии молекулы по сравнению со средней величиной при данной температуре, достаточное для того, чтобы могла произойти реакция при столкновении частиц, участвующих в реакции;  $T$  – абсолютная температура,  $^\circ K$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

$\bar{E}_a$  и  $\bar{E}_a'$  энергия активации прямой и обратной реакции.

Энтальпия одностадийных реакций или каждой стадии многостадийных реакций равна разности энергии активации прямой и обратной реакции:

$$\bar{E}_a - \bar{E}_a' = \Delta H.$$

**Энергия активации** – это минимально необходимое значение энергии, которое требуется для приведения реагирующих веществ в состояние активации в смысле способности химической реакции. Очевидно, чем выше температура и чем меньше энергия активации, тем больше скорость данной реакции.

В таблице 11 приведены значения параметров уравнения Аррениуса для некоторых реакций.

Таблица 11

Кинетические константы гомогенных реакций

Реакции	$K_0, c^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$		217,25
$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	$4 \cdot 10^4$	246,50
$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$	$4,6 \cdot 10^{13}$	101,94
$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	$10^{13}$	58,49
$CCl_4 \rightarrow CCl_3 + Cl$	$2 \cdot 10^{13}$	355,13
$C_2H_5Cl \rightarrow CH_3 + Cl$	$2 \cdot 10^{13}$	355,13
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	$2 \cdot 10^{13}$	350,95

### 3. Учение о равновесии

В ходе прямой и обратной реакции наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакции становятся равными друг другу, т.е. когда скорость образования  $C$  и  $D$  из  $A$  и  $B$  становятся равными друг другу, т.е. скорость образования  $C$  и  $D$  из  $A$  и  $B$  становится равной скорости разложения  $C$  и  $D$  с образованием  $A$  и  $B$ . Такое состояние называется состоянием **химического равновесия**.

В состоянии химического равновесия концентрации реагирующих веществ остаются неизменными и называются **равновесными**. В реакционной смеси будут одновременно присутствовать вещества  $A, B, C, D$ , в количествах, соответствующих их равновесным концентрациям. Чем больше в равновесной смеси веществ  $C$  и  $D$ , тем соответственно веществ  $A$  и  $B$  меньше, и тогда равновесие более сдвинуто вправо.

Чем больше в реакционной смеси веществ  $A$  и  $B$  и соответственно меньше  $C$  и  $D$ , тем больше реакция сдвинута влево.

В состоянии равновесия из равенства скоростей прямой и обратной реакции следует:

$$K = \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}, \text{ где } [A][B][C][D] - \text{равновесные концентрации (парциальные}$$

давления) реагирующих веществ.

Величина  $K$  носит название **константы равновесия**, величина которой для каждой реакции зависит от температуры

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \Delta H - \text{энтальпия химической реакции, а } K_0 - \text{определяется}$$

числом состояний реагирующие системы, которая оценивается величиной энтропии  $\Delta S$ . Следовательно, для экзотермических реакций  $\Delta H < 0$ . С увеличением температуры константа равновесия уменьшается,  $K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$  и равновесие смещается влево, т.е. в сторону увеличения исходных веществ. Для эндотермических реакций  $\Delta H > 0$  с увеличением температуры константа равновесия увеличивается.

В свое время приведенные закономерности были сформулированы в виде принципа Ле Шателье: при внешнем воздействии на реагирующую систему в ней возникают изменения, препятствующие этому воздействию, т.е. ослабляющие это воздействие.

Энтропия пропорциональна логарифму числа возможных состояния системы (W)  $S = k \ln W$ , где  $k$  – постоянная Больцмана.

**Энтропия** есть мера неупорядочности системы.

## Раздел V. Применение константы равновесия в химических расчетах

### 1. Электролитическая диссоциация

Растворение является сложным физико-химическим процессом, в результате которого частицы растворенного вещества энергично взаимодействуют с молекулами растворителя. Если растворитель вода, то энергия такого взаимодействия во многих случаях столь велика, что ее достаточно для разрушения ионной (например NaCl) или молекулярной решеток, если молекулы последней содержат полярные связи (например, HgCl<sub>2</sub>). Вещества типа кислот, солей и оснований растворяются в воде в виде ионов, т.е. участвуют в процессе электролитической диссоциации.

Электролитами называются вещества, которые при растворении диссоциируют на катионы (положительно заряженные ионы) и анионы (отрицательно заряженные ионы). Это проводники второго рода.

Процессы электролитической диссоциации записываются в виде ионных уравнений, например:



Более краткая форма записи имеет вид:  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ .

Такая форма записи ничего не говорит о глубине процесса диссоциации, а просто утверждает, что HCl в водном растворе ведет себя как кислота, т.е. диссоциирует с отщеплением катиона водорода.

Количественно процесс диссоциации того или иного электролита характеризуется константой равновесия процесса электролитической диссоциации  $K_d$  и степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , которая представляет собой отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул электролита  $\alpha = \frac{n}{N}$ , где  $n$  - число продиссоциированных молекул,  $N$  - общее число молекул.

Электролиты, для которых степень электролитической диссоциации  $\alpha$  мала,  $\alpha \ll 1$ , называются *слабыми электролитами*. Электролиты, для которых даже в достаточно концентрированных растворах  $\alpha$  велика  $\alpha \rightarrow 1$ , носят название *сильных электролитов*.

Характерной особенностью сильных электролитов является их очень большая величина  $K_d$ , т.е. практически полная электролитическая диссоциация в водном растворе, которая сопровождается образованием гидратированных ионов.

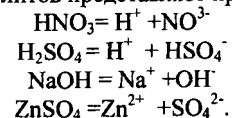
К сильным электролитам относятся:

1. Почти все соли.
2. Основания - гидроксиды щелочных и щелочно - земельных металлов: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> и Ba(OH)<sub>2</sub>.
3. Кислоты:

а) бескислородные- HCl, HBr, HI.

б) кислородосодержащие- HClO<sub>4</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>, HBrO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.

Диссоциация сильных электролитов представляет процесс необратимый:



Сила кислот определяется величиной константы равновесия процесса электролитической диссоциации, которую чаще называют константой диссоциации

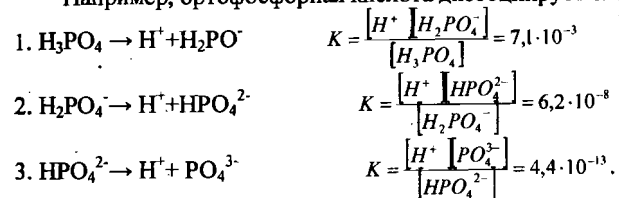
$$K_{\text{дис. H}_2\text{SO}_4} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$$

$$K_{\text{дис. HNO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]}$$

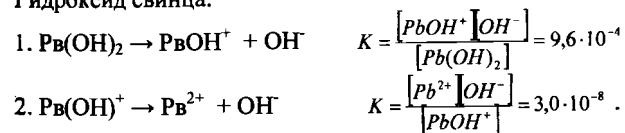
Константы диссоциации представлены в таблице 11.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато, причем каждая ступень характеризуется своей величиной константы диссоциации  $K_d$ .

Например, ортофосфорная кислота диссоциирует следующим образом:



Гидроксид свинца:



### 2. Равновесие в растворах слабых электролитов

В растворах слабых электролитов равновесие устанавливается между ионами и реально существующими недиссоциированными молекулами.

Слабые электролиты диссоциируют частично, реакция протекает обратимо, так как степень диссоциации небольшая и значительная часть электролита существует в недиссоциированном виде. Такие электролиты диссоциируют ступенчато, каждая ступень характеризуется константой диссоциации. Она определяется отношением произведения концентрации ионов в растворе слабого электролита к концентрации его недиссоциированной части.

Константа диссоциации, степень диссоциации и концентрация связаны между собой *законом разбавления Оствальда*.  $K = \frac{CaCa}{C-Ca} = \frac{Ca^2}{1-\alpha}$ , где  $C$  – концентрация электролита слабой кислоты,  $\alpha$  – степень диссоциации.

В тех случаях, когда степень диссоциации  $\alpha \ll 0,1$ , при вычислениях, не требующих большой точности, можно принять, что  $C-Ca \approx C$  или, то же самое,  $1-\alpha \approx 1$ . Тогда

$$K = \frac{CaCa}{C} \text{ или } K = Ca^2, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}},$$

из этого выражения видно, что если концентрацию слабого электролита увеличить в 100 раз, то степень диссоциации  $\alpha$  уменьшится приблизительно в  $\sqrt{100}$ , т.е. в 10 раз.

Константа диссоциации слабого электролита является мерой его относительной силы (табл.11). Так, из сопоставления констант диссоциации слабых кислот, например,  $HNO_2$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HClO$  и  $HCN$ , которые равны соответственно  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-8}$  и  $6,2 \cdot 10^{-10}$ , видно, что их относительная сила уменьшается от  $HNO_2$  к  $HCN$ .

**Пример.** Какова концентрация водородных ионов в 0,01 М растворе уксусной кислоты?

Решение:

$$[H^+] = \sqrt{K_0 C} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Таблица 12

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролит	Формула соединения	Константа диссоциации		
		$K_1$	$K_2$	$K_3$
1	2	3	4	5
Азотистая	$HNO_2$	$5,1 \cdot 10^{-4}$		
Азотистоводородная	$HN_3$	$10^{-5}$		
Азотная	$HNO_3$	$4,36 \cdot 10$		
Алюминиевая (мета)	$HAIO_2$	$4,0 \cdot 10^{-13}$		
Борная (мета)	$HBO_2$	$7,5 \cdot 10^{-10}$		
Борная (орто)	$H_3BO_3$	$5,8 \cdot 10^{-10}$		
Борная (тетра)	$H_2B_4O_7$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	
Бромноватистая	$HBrO$	$2,5 \cdot 10^{-9}$		
Бромоводородная	$HBr$	$10^9$		
Винная	$H_2C_4H_4O_6$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	
Германиевая	$H_2GeO_3$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	
Дитионовая	$H_2S_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	
Иодная	$H_5IO_6$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	
Иодноватая	$HIO_3$	$1,6 \cdot 10^{-1}$		

1	2	3	4	5
Иодноватистая	$HIO$	$4,5 \cdot 10^{-13}$		
Иодоводородная	$HI$	$10^{11}$		
Кремниевая (мета)	$H_2SiO_3$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	
Кремниевая (орто)	$H_4SiO_4$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
Мышьяковая (орто)	$H_3AsO_4$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая	$HAsO_2$	$8,3 \cdot 10^{-10}$		
Пероксид водорода	$H_2O_2$	$2,0 \cdot 10^{-12}$		
Плавииковая	$HF$	$6,8 \cdot 10^{-4}$		
Тиоциановая	$HSCN$	$1,4 \cdot 10^{-1}$		
Селенистая	$H_2SeO_3$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	
Селеновая	$H_2SeO_4$		$8,9 \cdot 10^{-3}$	
Серная	$H_2SO_4$		$1,2 \cdot 10^{-2}$	
Сернистая	$H_2SO_3$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	
Сероводород	$H_2S$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	
Свинцовистая	$H_2PbO_2$	$2,0 \cdot 10^{-16}$		
Синильная	$HCN$	$6,2 \cdot 10^{-10}$		
Сурьмяная	$HSb(OH)_6$	$4,0 \cdot 10^{-5}$		
Тиосерная	$H_2S_2O_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	
Угольная	$H_2CO_3$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	
Уксусная	$CH_3COOH$	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Фосфористая	$H_2(PHO_3)$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	
Фосфорная	$H_3PO_4$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
Фосфорноватистая	$H(PH_2O_2)$	$7,9 \cdot 10^{-2}$		
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$		
Хлорноватистая	$HClO$	$5,1 \cdot 10^{-8}$		
Хлорная	$HCl$	$10^7 - 10^8$		
Хромовая	$H_2CrO_4$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	
Двуххромовая	$H_2Cr_2O_7$		$2,3 \cdot 10^{-2}$	
Аммиак	$NH_3 + H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Гидразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9,8 \cdot 10^{-7}$		
Гидроксиламин	$NH_2OH + H_2O$	$9,6 \cdot 10^{-9}$		
Мочевина	$CO(NH_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$		
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2$		$2,3 \cdot 10^{-1}$	
Гидроксид железа	$Fe(OH)_2$		$1,3 \cdot 10^{-4}$	
Гидроксид железа	$Fe(OH)_3$		$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид кадмия	$Cd(OH)_2$		$5,0 \cdot 10^{-3}$	
Гидроксид кальция	$Ca(OH)_2$		$4,0 \cdot 10^{-2}$	



Окончание табл.12

1	2	3	4	5
Гидроксид лития	LiOH	$6,8 \cdot 10^{-1}$		
Гидроксид магния	Mg(OH) <sub>2</sub>		$2,5 \cdot 10^{-3}$	
Гидроксид меди	Cu(OH) <sub>2</sub>		$3,4 \cdot 10^{-7}$	
Гидроксид никеля	Ni(OH) <sub>2</sub>		$2,5 \cdot 10^{-5}$	
Гидроксид хрома	Cr(OH) <sub>3</sub>			$1,1 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид свинца	Pb(OH) <sub>2</sub>	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	
Гидроксид серебра	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$		
Гидроксид цинка	Zn(OH) <sub>2</sub>	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	

### 3. Ионная сила. Активная концентрация

При электростатическом взаимодействии между разноименно заряженными частицами возникают ионные пары, или в более общем случае, ионные ассоциаты, образование которых в особенности благоприятно протекает в концентрированных растворах электролитов, состоящих из двух, трех, а иногда и более высокозаряженных ионов.

Для того чтобы отразить многообразие всех факторов, влияющих на свойства растворов сильных электролитов - электропроводность, силы взаимного притяжения разноименно заряженных ионов, влияние гидратации ионов и других факторов - используется понятие *активности иона*. Активность иона  $a$  пропорциональна аналитической концентрации иона  $C$  моль/л

$$a = fC,$$

где  $f$  - коэффициент активности иона (табл. 13).

Активность - это доля общего числа ионов, которая влияет на электропроводность раствора, осмотическое давление, давление пара и температуру замерзания, температуру кипения и т.д. Так, если средний коэффициент активности ионов в 0,1 М растворе HBr равен 0,76, то активности ионов  $a_{H^+}$  и  $a_{Br^-}$  - составляют

$$a_{H^+} = a_{Br^-} = 0,1 \cdot 0,76 = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Активность ионов зависит не только от их концентрации, но и от концентрации других ионов, присутствующих в растворе. Суммарное влияние различных ионов в растворе на активность каждого из них выражается с помощью понятия *ионная сила раствора*.

*Ионная сила* раствора - это величина, которая зависит от концентрации и зарядов всех ионов, находящихся в растворе. И является мерой электростатического взаимодействия между ними.

Ионную силу раствора  $\mu$  можно выразить уравнением

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2),$$

где  $C_1, C_2, C_n$  - моляльные концентрации ионов, присутствующих в растворе,  $z_1, z_2, \dots, z_n$  - их заряды.

**Пример 1.** Вычислить ионную силу 0,01 М раствора Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> к 1 л которого добавили 0,05 моля NaCl

**Решение.** Концентрация ионов Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> равны соответственно 0,01, 0,02, 0,05 и 0,05 моль/л, а ионная сила раствора составляет

$$\mu = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,08.$$

Таблица 13

Приближенные значения  $f$  в зависимости от  $\mu$  и заряда иона

Заряд иона	Ионная сила раствора $\mu$							
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
1	0,97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,81	0,76	0,70
2	0,87	0,82	0,74	0,66	0,57	0,44	0,33	0,24
3	0,73	0,64	0,51	0,39	0,28	0,15	0,08	0,04
4	0,56	0,45	0,30	0,19	0,10	0,04	0,01	0,003

**Пример 2.** Вычислить ионную силу раствора и активность ионов в 0,025 М растворе CuSO<sub>4</sub>.

**Решение** Ионная сила раствора

$$\mu = \frac{1}{2}(0,025 \cdot 2^2 + 0,025 \cdot 2^2) = 0,1.$$

По таблице находим, что для ионов с зарядом, равным 2, при  $\mu=0,1$  средний коэффициент активности  $f=0,33$

$$a_{Cu^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0,025 \cdot 0,33 = 8,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Для очень разбавленных растворов зависимость коэффициента активности иона  $f$  от ионной силы раствора выражается формулой Дебая и Гюккеля

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu},$$

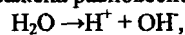
где  $z$  - заряд иона. Вычисление  $f$  по этой формуле проводится для электролитов с ионной силой  $\mu < 0,001$ .

Для растворов электролитов с ионной силой 0,01 и более рекомендуется расширенная формула Дебая и Гюккеля

$$\lg = -\frac{0,5z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \mu}.$$

#### 4. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатель

Вода является весьма слабым электролитом. Диссоциация воды может быть выражена равновесием



константа которого при 25° С составляет

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

В приведенном выражении знаменатель  $[\text{H}_2\text{O}]$  представляет собой концентрацию недиссоциированных молекул воды. Однако, если пренебречь пренебрежительно малой долей молекул, распавшихся на ионы, концентрацию недиссоциированных молекул воды можно принять равной общей концентрации воды, которая составляет 1000 : 18 = 55,55 моль/л. Тогда

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$$

Для воды и ее растворов произведение концентраций водородных и гидроксидных ионов – величина постоянная при данной температуре. Она называется ионным произведением воды  $K_w$  и при 25° С составляет  $1 \cdot 10^{-14}$ .

Постоянство ионного произведения воды при постоянной температуре означает, что в любом водном растворе – нейтральном, кислом или щелочном – всегда представлены оба вида ионов, т.е. водородные и гидроксильные. Характер среды определяется теми ионами, концентрация которых больше. Понятия кислая, нейтральная и щелочная среда приобретают количественный смысл.

В случае, если  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л, среда нейтральная.

Если  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  и равна, например  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  или  $10^{-4}$ , то  $[\text{OH}^-]$  будет иметь соответственно значения  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$  или  $10^{-10}$  моль/л, т.е. среда кислая.

Если  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л, например  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$  или  $10^{-10}$ , то  $[\text{OH}^-]$  будет иметь соответственно значения  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  или  $10^{-4}$  моль/л, т.е. среда щелочная.

Обычно для характеристики среды достаточно привести концентрацию одного вида ионов, например ионов  $[\text{H}^+]$ . Выражение  $[\text{H}^+] = 10^{-3}$  означает, что среда кислая, а если  $[\text{H}^+] = 10^{-13}$ , то среда щелочная.

Еще удобнее пользоваться для характеристики среды логарифмом концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , взятыми с обратными знаками. Эти величины называются соответственно водородными и гидроксильными показателями и обозначаются символами рН и рОН:

$$pH = -\lg[\text{H}^+]; pOH = -\lg[\text{OH}^-], \text{ причём во всех случаях } pH + pOH = 14.$$

С увеличением температуры ионное произведение воды увеличивается, а с понижением температуры – уменьшается. Так, при 0° С значение  $K_w$  составляет  $0,114 \cdot 10^{-14}$ , а при 50° С –  $5,47 \cdot 10^{-14}$ , поэтому при этих температурах рН нейтральной среды уже не будет равно семи. Учитывая, что при любой температуре в нейтральной среде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , находим, что температуре 0° С соответствуют следующие значения  $[\text{H}^+]$  и рН:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{11,4 \cdot 10^{-16}} = 3,38 \cdot 10^{-8}$  моль/л,

$$pH = 8 - \lg 3,38 = 7,47.$$

**Пример 1.** Вычислить рН 0,1М раствора муравьиной кислоты, константа диссоциации которой  $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$  (при 25°С).

*Решение.*

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = \sqrt{18 \cdot 10^{-6}} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pH = 3 - \lg 4,2 = 2,38$$

**Пример 2.** Вычислить рН 0,34%-ного раствора аммиака, плотность которого можно принять равной единице. Константа диссоциации основания  $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

*Решение.* Молярная концентрация аммиака равна

$$C = \frac{1000 \cdot 0,34}{100 \cdot 17} = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Концентрация гидроксид ионов может быть вычислена из соотношения

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн}} C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-6}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Гидроксильный показатель рОН равен

$$pOH = 3 - \lg 1,9 = 2,72.$$

Так как  $pH + pOH = 14$ , то  $pH = 14 - 2,72 = 11,28$ .

## 5. Производство растворимости

Наиболее распространенные неорганические соединения – соли, кислоты, основания – характеризуются малой растворимостью в водных растворах.

Произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимой соли является величиной постоянной при данной температуре. Она называется **произведением растворимости**, обозначается символом ПР и представляет собой константу равновесия гетерогенной системы, состоящей из твердой фазы малорастворимой соли и её насыщенного раствора.

Для сульфата бария эта величина определяется выражением

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР}_{\text{BaSO}_4} \text{ и составляет } 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

В более строгих расчётах следует учитывать не концентрации ионов, а их активности и считать, что произведением растворимости называется произведение активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = a\text{Ba}^{2+} a\text{SO}_4^{2-}.$$

Произведение растворимости – это константа равновесия в растворе труднорастворимых веществ (в основном солей).

Для расчётов, не требующих большой точности, и особенно в тех случаях, когда ионная сила насыщенных растворов малорастворимых солей  $\mu < 0,001$ , можно принять, что коэффициенты активностей ионов приближаются к единице, а сами активности ионов можно считать равными их аналитическим концентрациям.

Зная величину ПР малорастворимой соли, можно вычислить её растворимость (в моль/л и г/л). Так, если обозначить растворимость бинарного (распадающегося на два иона) соединения, например AgCl, BaSO<sub>4</sub>, AlPO<sub>4</sub> и т.п. величиной S моль/л (мольная растворимость), то концентрация каждого из ионов будет равна той же величине S моль/л, а произведение растворимости, выраженное через S, составит  $\text{ПР} = S^2$  или  $S = \sqrt{\text{ПР}}$ .

В случае сульфата бария  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S$ , отсюда

$$S = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Такова же и мольная растворимость BaSO<sub>4</sub>, а растворимость в граммах на литр составит  $233 \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} = 2,44 \cdot 10^{-3}$  г/л.

**Пример 1.** Как можно снизить равновесное содержание ионов серебра в десять тысяч раз, если  $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 10^{-10}$  (табл. 14).

1. Вычислить растворимость AgCl

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}; S = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}.$$

2. Из условия задачи  $\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]_0} = 10^4$ , где  $[\text{Ag}^+]_0$  – измененная концентрация ионов серебра.

$$\text{Так как } [\text{Ag}^+] = 10^{-5}, \text{ то } [\text{Ag}^+]_0 = \frac{10^{-5}}{10^4} = 10^{-9}.$$

Из этого следует, что концентрация ионов хлора в растворе должна быть:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-10}}{10^{-9}} = 10^{-1} \text{ моль/л}.$$

Ответ: В раствор малорастворимой соли AgCl необходимо добавить, например, 0,1 М раствор сильного электролита, содержащего одноименный ион т.е. NaCl (HCl).

Таблица 14

Произведение растворимости

Формула соли	ПР	pПР	Формула соли	ПР	pПР
AgIO <sub>3</sub>	3,1*10 <sup>-8</sup>	7,52	Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4,0*10 <sup>-36</sup>	
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,0*10 <sup>-11</sup>	11,00	Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,6*10 <sup>-29</sup>	28,12
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,2*10 <sup>-12</sup>	11,09	CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,0*10 <sup>-8</sup>	7,40
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,1*10 <sup>-12</sup>	11,95	CoCO <sub>3</sub>	8,0*10 <sup>-13</sup>	12,10
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub>	1,0*10 <sup>-10</sup>	10,00	CoS (α)	4,0*10 <sup>-21</sup>	20,40
Ag <sub>2</sub> S	6,3*10 <sup>-50</sup>	49,20	CoS (β)	2,0*10 <sup>-25</sup>	24,70
Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,5*10 <sup>-14</sup>	13,82	Co(OH) <sub>2</sub>	2,0*10 <sup>-16</sup>	
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,6*10 <sup>-5</sup>	4,80	Co(OH) <sub>3</sub>	4,0*10 <sup>-45</sup>	
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	1,0*10 <sup>-19</sup>	22,00	Ca(AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6,8*10 <sup>-19</sup>	18,17
AgBr	5,3*10 <sup>-13</sup>	12,28	CaHPO <sub>4</sub>	5,0*10 <sup>-6</sup>	
AgBrO <sub>3</sub>	5,8*10 <sup>-5</sup>		Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,0*10 <sup>-3</sup>	3,00
AgCH <sub>3</sub> COO	4,0*10 <sup>-3</sup>	2,40	Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,0*10 <sup>-7</sup>	6,15
AgCl	1,8*10 <sup>-10</sup>	9,75	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,0*10 <sup>-29</sup>	28,70
AgClO <sub>2</sub>	2,0*10 <sup>-4</sup>		CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,3*10 <sup>-9</sup>	8,64
AgClO <sub>3</sub>	5,0*10 <sup>-2</sup>	1,30	CaCO <sub>3</sub>	4,8*10 <sup>-9</sup>	8,32
AgClO <sub>4</sub>	2,0*10 <sup>-4</sup>	3,70	CaCrO <sub>4</sub>	7,1*10 <sup>-4</sup>	3,15
AgCNS	1,1*10 <sup>-12</sup>	11,97	CaF <sub>2</sub>	4,0*10 <sup>-11</sup>	10,40
AgI	8,3*10 <sup>-17</sup>	16,03	CaHPO <sub>4</sub>	2,7*10 <sup>-7</sup>	6,57
AgNO <sub>2</sub>	1,6*10 <sup>-4</sup>	3,80	Ca(OH) <sub>2</sub>	6,3*10 <sup>-6</sup>	
AgPO <sub>4</sub>	1,3*10 <sup>-20</sup>	19,89	CaSO <sub>3</sub>	1,3*10 <sup>-8</sup>	7,89
AlPO <sub>4</sub>	5,8*10 <sup>-19</sup>	18,24	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,3*10 <sup>-4</sup>	
Al(OH) <sub>3</sub>	3,7*10 <sup>-15</sup>		CaSO <sub>4</sub>	2,4*10 <sup>-5</sup>	4,62
AlAsO <sub>4</sub>	1,6*10 <sup>-16</sup>		CdCO <sub>3</sub>	5,2*10 <sup>-12</sup>	11,30
Ba(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,5*10 <sup>-6</sup>	5,26	CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,5*10 <sup>-8</sup>	7,80
Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,5*10 <sup>-9</sup>	8,82	Cd(OH) <sub>2</sub>	2,2*10 <sup>-14</sup>	
Ba <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,8*10 <sup>-51</sup>		CdSeO <sub>4</sub>	1,3*10 <sup>-9</sup>	
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,1*10 <sup>-7</sup>		CdS	7,9*10 <sup>-27</sup>	26,10
Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,0*10 <sup>-11</sup>	10,52	CdSO <sub>3</sub>	1,0*10 <sup>-6</sup>	6,00
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,5*10 <sup>-3</sup>	12,96	CrAsO <sub>4</sub>	7,8*10 <sup>-21</sup>	35,12
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6,0*10 <sup>-39</sup>	38,22	CrPO <sub>4</sub>	1,0*10 <sup>-17</sup>	17,00
BaMnO <sub>4</sub>	2,5*10 <sup>-10</sup>	9,60	Cr(OH) <sub>2</sub>	1,0*10 <sup>-17</sup>	
BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0*10 <sup>-5</sup>	4,22	Cr(OH) <sub>3</sub>	6,3*10 <sup>-31</sup>	
BaSO <sub>3</sub>	8,0*10 <sup>-7</sup>	6,10	Cu(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,4*10 <sup>-8</sup>	7,13
BaSO <sub>4</sub>	1,1*10 <sup>-10</sup>	9,97	CuBr <sub>2</sub>	5,8*10 <sup>-9</sup>	8,28
BaCrO <sub>4</sub>	1,2*10 <sup>-10</sup>		CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,0*10 <sup>-8</sup>	7,52
Ba(OH) <sub>2</sub>	5,0*10 <sup>-3</sup>		CuCl <sub>2</sub>	1,2*10 <sup>-6</sup>	5,92
BaF <sub>2</sub>	1,1*10 <sup>-6</sup>		CuI <sub>2</sub>	1,1*10 <sup>-12</sup>	11,96
BeCO <sub>3</sub>	1,0*10 <sup>-3</sup>	3,00	Cu(OH) <sub>2</sub>	2,2*10 <sup>-20</sup>	
Be(OH) <sub>2</sub>	6,3*10 <sup>-22</sup>		CuCO <sub>3</sub>	2,5*10 <sup>-10</sup>	9,60
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,0*10 <sup>-97</sup>		CuCNS	4,8*10 <sup>-15</sup>	14,32
BiAsO <sub>4</sub>	2,8*10 <sup>-10</sup>	9,36	CuCrO <sub>4</sub>	3,6*10 <sup>-6</sup>	5,44

Формула соли	IP	pIP	Формула соли	IP	pIP
BiI <sub>3</sub>	8,1*10 <sup>-19</sup>	18,09	CuS	6,3*10 <sup>-36</sup>	35,20
BiOCl	7,0*10 <sup>-9</sup>	8,85	CuSe	1,0*10 <sup>-49</sup>	49,00
BiPO <sub>4</sub>	1,3*10 <sup>-23</sup>	22,90	NaIO <sub>4</sub>	3,0*10 <sup>-3</sup>	
Fe(OH) <sub>2</sub>	1,0*10 <sup>-15</sup>	15,00	Ni(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,4*10 <sup>-8</sup>	7,85
Fe(OH) <sub>3</sub>	3,2*10 <sup>-38</sup>	37,50	NiC <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,0*10 <sup>-10</sup>	9,40
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,0*10 <sup>-88</sup>	88,00	NiCO <sub>3</sub>	6,6*10 <sup>-9</sup>	8,18
FeAsO <sub>4</sub>	5,8*10 <sup>-37</sup>	20,24	Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,1*10 <sup>-26</sup>	
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,0*10 <sup>-7</sup>	6,70	Ni(OH) <sub>2</sub>	2,0*10 <sup>-13</sup>	
FeCO <sub>3</sub>	3,5*10 <sup>-11</sup>	10,46	Pb(CNS) <sub>2</sub>	2,0*10 <sup>-5</sup>	4,70
FePO <sub>4</sub>	1,3*10 <sup>-22</sup>	21,89	Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,1*10 <sup>-39</sup>	35,39
FeS	5,0*10 <sup>-18</sup>	17,30	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,9*10 <sup>-43</sup>	42,10
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	5,8*10 <sup>-23</sup>	17,88	PbBr <sub>2</sub>	9,1*10 <sup>-6</sup>	5,04
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,3*10 <sup>-18</sup>	17,88	PbCO <sub>3</sub>	1,0*10 <sup>-13</sup>	13,00
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	4,5*10 <sup>-29</sup>	17,88	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,3*10 <sup>-12</sup>	11,10
HgS	1,6*10 <sup>-33</sup>	51,80	PbCrO <sub>4</sub>	1,8*10 <sup>-14</sup>	13,75
K <sub>2</sub> Na(C <sub>6</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> )	2,2*10 <sup>-11</sup>	10,66	PbCl <sub>2</sub>	1,6*10 <sup>-5</sup>	4,79
K <sub>3</sub> (C(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> )	4,3*10 <sup>-10</sup>	9,37	PbF <sub>2</sub>	2,7*10 <sup>-8</sup>	7,57
KClO <sub>4</sub>	1,1*10 <sup>-2</sup>	3,70	PbI <sub>2</sub>	1,1*10 <sup>-9</sup>	8,98
KIO <sub>4</sub>	8,3*10 <sup>-4</sup>	3,70	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9,1*10 <sup>-33</sup>	32,04
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,9*10 <sup>-3</sup>		ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,5*10 <sup>-9</sup>	8,80
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,3*10 <sup>-9</sup>		PbS	2,5*10 <sup>-27</sup>	26,60
LiF	1,5*10 <sup>-3</sup>		PbSO <sub>4</sub>	1,6*10 <sup>-8</sup>	7,80
LiOH	4,0*10 <sup>-2</sup>		PbSeO <sub>3</sub>	3,0*10 <sup>-12</sup>	
Mg(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,0*10 <sup>-3</sup>		Pb(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,0*10 <sup>-6</sup>	
Mg(OH) <sub>2</sub>	5,5*10 <sup>-12</sup>	11,26	Pb(OH) <sub>2</sub>	7,9*10 <sup>-16</sup>	
Mg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,1*10 <sup>-20</sup>	19,68	Pb(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6*10 <sup>-13</sup>	
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,0*10 <sup>-12</sup>	13,00	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,6*10 <sup>-93</sup>	92,80
MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,6*10 <sup>-5</sup>	4,10	PbSeO <sub>4</sub>	1,4*10 <sup>-7</sup>	
MgCO <sub>3</sub>	4,0*10 <sup>-5</sup>	4,40	SnI <sub>2</sub>	1,0*10 <sup>-4</sup>	4,00
MgF <sub>2</sub>	6,5*10 <sup>-9</sup>	8,19	SnS	1,0*10 <sup>-25</sup>	25,00
MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	2,5*10 <sup>-13</sup>	12,6	Sn(OH) <sub>2</sub>	6,3*10 <sup>-27</sup>	
MgSO <sub>3</sub>	3,0*10 <sup>-3</sup>	2,52	Sn(OH) <sub>4</sub>	1,0*10 <sup>-57</sup>	
Mn(OH) <sub>2</sub>	1,9*10 <sup>-13</sup>		Sr <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,3*10 <sup>-18</sup>	17,79
Mn(OH) <sub>3</sub>	1,0*10 <sup>-36</sup>		Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,0*10 <sup>-31</sup>	31,00
Mn(OH) <sub>4</sub>	1,0*10 <sup>-56</sup>		SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,8*10 <sup>-8</sup>	7,25
Mn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,9*10 <sup>-29</sup>		SrSO <sub>4</sub>	3,2*10 <sup>-7</sup>	6,49
MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,0*10 <sup>-15</sup>	15,00	SrSO <sub>3</sub>	4,0*10 <sup>-8</sup>	
MnCO <sub>3</sub>	1,8*10 <sup>-11</sup>	10,74	Sr(OH) <sub>2</sub>	3,2*10 <sup>-4</sup>	
MnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	1,0*10 <sup>-12</sup>	12,00	SrSeO <sub>3</sub>	4,4*10 <sup>-6</sup>	
MnS	2,5*10 <sup>-10</sup>	9,60	SrCO <sub>3</sub>	1,1*10 <sup>-10</sup>	9,96
NiS (α)	3,2*10 <sup>-19</sup>	18,50	Sr(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,3*10 <sup>-7</sup>	7,40
Ni(CN) <sub>2</sub>	3,0*10 <sup>-23</sup>		SrCrO <sub>4</sub>	3,6*10 <sup>-5</sup>	4,44
ZnS (α)	1,6*10 <sup>-24</sup>	23,80	SrF <sub>2</sub>	2,5*10 <sup>-9</sup>	8,60
Zn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,0*10 <sup>-8</sup>		Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,83*10 <sup>-6</sup>	
ZnCO <sub>3</sub>	6*10 <sup>-11</sup>	10,84	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,1*10 <sup>-27</sup>	26,97

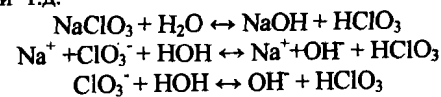
## 6. Гидролиз солей

Гидролизом называется процесс разложения растворенного вещества водой и является частным случаем сольволиза (разложение растворенного вещества растворителем).

В зависимости от силы кислот и оснований, образующих соли, последние по характеру гидролиза можно разделить на 4 группы.

**а) Соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами.**

Эта группа включает нормальные соли, образованные основаниями щелочных металлов и многоосновными слабыми кислотами, например, NaClO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и т.д.



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты. Уравнение показывает, что в процессе идет накопление ионов OH<sup>-</sup> и раствор приобретает щелочную реакцию.

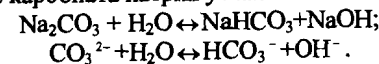
Константу равновесия гидролиза можно вычислить по уравнению:

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{дис.кис.}}}$$

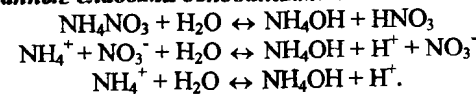
а степень гидролиза  $h = \sqrt{\frac{K_r}{C}}$ .

Рассмотрим гидролиз карбоната натрия – соли, образованной многоосновной кислотой.

В водном растворе карбоната натрия устанавливается равновесие:

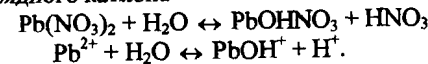


**б) Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами.**

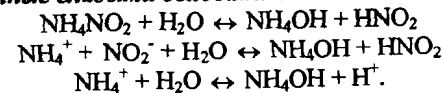


Гидролизу подвергается катион слабого основания,  $K_r = \frac{K_w}{K_{\text{дис.осн.}}}$ .

Гидролиз многозарядного катиона



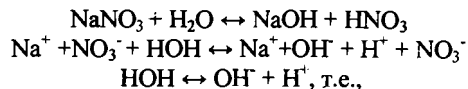
**в) Соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами.**



Характер среды в растворах таких солей можно определить, сравнивая диссоциации слабой кислоты и слабого основания:  $K_r = \frac{K_w}{K_{\text{дис.осн.}} K_{\text{дис.кис.}}}$ .

Труднорастворимые соли практически не подвергаются гидролизу.

з) Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотам, гидролизу не подвергаются.



протекает только процесс диссоциации воды, такой раствор имеет нейтральную среду.

### 7. Способы выражения концентрации растворов

Растворы – однородные системы, состоящие из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

1. Массовая доля вещества (процентная концентрация)  $C$  – показывает сколько грамм растворенного вещества содержится в 100 граммах раствора.

Массовая доля вещества – процентное отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора.

2. Мольная доля растворенного вещества  $N$  – отношение числа молей растворенного вещества ( $n_1$ ) к сумме числа молей растворителя ( $n_2$ ) к сумме числа молей растворителя и растворенного вещества

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Мольная доля растворителя  $N_2$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Сумма мольных долей всех компонентов раствора равна 1

$$N_1 + N_2 = 1.$$

Мольный процент равен мольной доле, умноженной на 100.

3. Моляльная концентрация (моляльность)  $C_m$  – показывает количество молей в 1000 граммах растворителя (в водных растворах на 1000г воды)

4. Молярная концентрация (молярность)  $C_M$  или  $M$  – это количество моль вещества, содержащихся в одном литре раствора.

5. Эквивалентная концентрация (нормальность)  $C_n$  или  $N$  – это количество эквивалентов, содержащихся в одном литре раствора.

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Эквивалентной массой называется масса 1 эквивалента вещества.

6. Титр раствора ( $T$ ) – число граммов растворенного вещества, содержащего в одном миллиметре раствора.

7. Коэффициент растворимости. Этот вид выражения концентрации служит для обозначения предельной растворимости вещества. Его, как правило, выражают количеством единиц массы безводного вещества, насыщающего при данной температуре 100 единиц массы.

**Пример 1.** Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  потребуется для приготовления 600 г 10% -го раствора?

в 100 г раствора – 10 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

в 600 г раствора –  $x$

$$x = \frac{600 \cdot 10}{100} = 60 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_3.$$

Масса воды  $m_{\text{воды}} = m_{\text{раствора}} - m_{\text{раств.вещества}}$

600 г – 60 г = 540 г  $\text{H}_2\text{O}$

Следовательно, необходимо смешать 60 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 540 г  $\text{H}_2\text{O}$  для получения 600 г 10% - го раствора.

**Пример 2.** Сколько миллилитров 20% - го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,14$  г/мл) необходимо взять для приготовления 500 мл 0,2 N раствора?

В 500 мл 0,2 N раствора содержится  $0,5 \cdot 0,2 = 0,1$  г эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Эквивалентная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна  $98:2 = 49$ , где 2 – основность кислоты. Следовательно, для приготовления раствора необходимо  $0,1 \cdot 49 = 4,9$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В пересчете на 20% раствор это составит:

в 100 г раствора – 20 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$x$  раствора – 4,9 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$$x = \frac{100 \cdot 4,9}{20} = 24,5 \text{ г.}$$

Объем раствора  $V = \frac{m_{\text{раствора}}}{\rho} = \frac{24,5}{1,14} = 21,5$  мл.

Для приготовления 500 мл 0,2 N раствора необходимо взять 21,5 мл 20% -го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавить водой, общий объем раствора должен составлять 500 мл.

**Пример 3.** Плотность 20% раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , составляет 1,091 г/мл. Вычислить: а) моляльную концентрацию, б) титр, в) молярность, г) нормальность,

а) Моляльная концентрация или моляльность:

в 80 г  $\text{H}_2\text{O}$  – 20 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

в 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  –  $x$  г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

$$x = \frac{1000 \cdot 20}{80} = 250 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Молярная масса  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 142 г/моль

$$C_m = \frac{250}{142} = 1,69 \text{ моль/1000 г } \text{H}_2\text{O}$$

б) Титр раствора : масса 1 мл раствора равна 1,091 г, а содержание в нем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или титр, составляет  $1,091 \cdot 0,2 = 218,2$  г или  $218,2 : 142 = 1,54$  моль/л.

в) Нормальность раствора: эквивалентная масса  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равна  $\frac{1}{2}$  молярной массы и, следовательно,  $C_n = C_M \cdot 2 = 1,54 \cdot 2 = 3,08$  г-экв/л.

## Раздел VI. Работа химической реакции

Самопроизвольно химическая реакция протекает в том и только в том случае, если она совершает работу против внешних сил. Такая работа называется полезной работой химической реакции. Величина ее определяется потенциалом Гиббса ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S,$$

где  $\Delta H$  - энтальпия химической реакции;  $T$  - температура;  $\Delta S$  - энтропия химической реакции;  $T\Delta S$  - является мерой рассеянной энергии в ходе реакции, т.е. той энергией, которая не может быть превращена в полезную работу.

$\Delta S$  - представляет собой разность алгебраической суммы энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S = \sum S_{\text{ПРОД. РЕАК.}} - \sum S_{\text{ИСХ. ВЕЩ.}}$$

Сама энтропия  $S$  определяется логарифмом числа свободных состояний т.е. степень разупорядоченности реагирующих веществ.  $S = R \ln W$ , где  $W$  - число состояний системы.

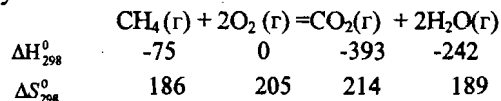
Поскольку число состояний можно посчитать, то можно посчитать и значение энтропии каждого вещества. В таблице 14 приведены значения энтропии простых и сложных веществ, а зная энтальпию химической реакции, можно вычислить величину  $\Delta G$ , т.е. ту полезную работу, которая совершает самопроизвольно протекающая химическая реакция.

Если реагирующие вещества взяты в стандартном состоянии и реакция протекает вплоть до состояния равновесия, когда количество исходных веществ и продуктов реакции соответствуют равновесным, то полезная работа такой химической реакции называется стандартным потенциалом Гиббса  $\Delta G_{298}^0$ ,

следовательно  $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0$ .

Учитывая, что  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , как правило, не очень зависят от температуры, то можно приблизительно рассчитать полезную работу при разных температурах, при этом  $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0$ .

**Пример.** Рассчитать изменение изобарно - изотермического потенциала в не стандартных условиях  $T=2000$  К



$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = 2 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta H_{\text{CO}_2}^0 - (2\Delta H_{\text{O}_2}^0 + \Delta H_{\text{CH}_4}^0) = 2(-242) - 393 + 75 = -802 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = 2 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}}^0 + S_{\text{CO}_2}^0 - (2S_{\text{O}_2}^0 + S_{\text{CH}_4}^0) = 2(189) + 214 - 2 \cdot 205 - 186 = -4 \text{ Дж/моль К}$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0 = -802000 - 2000 \cdot 4 = -882000 \text{ Дж}$$

С константой равновесия  $K_p$   $G_T^0$  связана следующим образом

$$G_T^0 = -RT \ln K$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-882000}{8,31 \cdot 2000}\right) = e^{53} = 10^{14}.$$

Величина константы равновесия говорит о практически полном прохождении данной реакции.

Если реагирующие вещества взяты в нестандартном состоянии, то полезная работа рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где  $\Delta G_T$  нестандартное значение потенциала Гиббса,  $[A], [B], [C], [D]$  - концентрации веществ, которые не равны 1 моль/л, т.е. это нестандартные условия.

Учитывая, что  $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ , получаем:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \text{ где } K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \text{ следовательно:}$$

$$\Delta G_T = -RT \ln \frac{[C]^c_p [D]^d_p}{[A]^a_p [B]^b_p} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где  $[A]_p, [B]_p, [C]_p, [D]_p$  - равновесные концентрации веществ.

Из последнего уравнения следует, что в том случае, если количество исходных веществ равно равновесным  $\Delta G_T = 0$ , т.е. система реагирующих веществ, находящаяся в равновесии, ни какой полезной работы не производит.

Если количество взятых продуктов реакции меньше равновесных, а количество исходных веществ больших равновесных, то  $\Delta G_T < 0$  и реакция протекает в прямом направлении вплоть до достижения равновесных значений исходных веществ и продуктов реакции.

Если количество взятых продуктов реакции больше равновесных, а количество исходных веществ меньше равновесных, то  $\Delta G_T > 0$  и реакция самопроизвольно будет протекать в обратном направлении, т.е. из веществ С и Д будут образовываться вещества А и В, вплоть до достижения равновесных значений.

Таким образом, по расчетному значению  $\Delta G_T$  можно заранее определить осуществимость любой реакции в заданных условиях или определить условия, при которых  $\Delta G_T$  окажется меньше нуля и реакция будет осуществима в заданном направлении.

## Раздел VII. Электрохимия

### 1. Работа окислительно-восстановительных реакций

**Окислительно - восстановительной** реакцией называется такая реакция, которая идет с изменением степени окисления реагирующих веществ за счет переноса электронов от вещества, которое называется восстановителем к веществу, которое называется окислителем.

Таким образом восстановителем является вещество, которое в процессе реакции отдает электроны, а окислителем - вещества, которые принимают электроны. Участие того или иного вещества как окислителя или восстановителя, определяется его величиной его электродного потенциала.

**Стандартным электродным потенциалом** называется разность потенциалов между водородным электродом и электродом данного вещества.

**Катодом** называется электрод, который посылает свои положительно заряженные ионы в раствор и заряжается отрицательно.

**Анодом** называется положительно заряженный электрод, который принимает электроны.

По международному соглашению стандартным электродом сравнения является водородный электрод стандартный потенциал которого равен 0 (T=298 K, давление 1 атм (101,3 кПа), концентрация ионов в растворе равной 1 моль/л). В таблице 15 приведены восстановительные стандартные потенциалы некоторых металлов. Более полная таблица электродных потенциалов приведена в Приложении табл.

Таблица 15

Стандартные электродные потенциалы для металлов

Восстановительный процесс	Стандартный потенциал	Восстановительный процесс	Стандартный потенциал
$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}^0$	-3,045	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$	-0,763
$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}^0$	-2,714	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^0$	-0,136
$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}^0$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,250
$\text{Be}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Be}^0$	-2,900	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,126
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}^0$	-2,370	$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2^0$	0
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}^0$	-2,87	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,343
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}^0$	-1,700	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}^0$	+0,800
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,490	$\text{Au}^{3+} + e \rightarrow \text{Au}^0$	+1,500

### 2. Уравнение Нернста

Уравнение Нернста следует из уравнение работы химической реакции

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

так как связана с  $\Delta G_T$  по закону Фарадея соотношением:  $\Delta G_T = -nF\Delta\phi$ , где  $\Delta\phi$  разность электродных потенциалов между веществом, которое служит катодом и веществом, служащим анодом.

$n$  – число электронов, переданных в каждом акте химической реакции;  $F$  – число Фарадея 96 400 Кл.

Если процесс протекает в стандартных условиях, то  $\Delta G_T^0 = -nF\Delta\phi^0$ .

Уравнение Нернста в полном виде имеет вид:

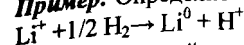
$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 - RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

где  $\Delta\phi$  - это разность потенциалов катода и анода;  $\Delta\phi_0$  - это разность потенциалов стандартного водородного и исследуемого электродов;  $R = 8,31$  Дж/моль К;  $T = 298\text{K}$ .

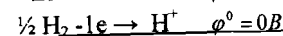
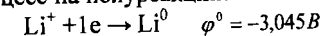
Подставив численные значения констант в стандартных условиях, уравнение примет вид:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

**Пример:** Определить разность электродных потенциалов реакции:



Разделим данный процесс на полуреакции:



$$\phi_{\text{Li}^+/\text{Li}^0}^0 + \phi_{1/2\text{H}_2/\text{H}^+}^0 = -3,045\text{В}$$

Работа данной реакции равна:

$$\Delta G_T^0 = -nF\Delta\phi^0 = -1 \cdot 96500 \cdot (-3,045) = 293 \text{ кДж /моль.}$$

**Вывод:** по величине разности электродных потенциалов можно определить направление и работу самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции.

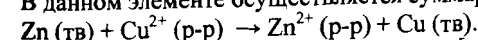
### 3. Гальванический элемент

**Гальваническим элементом** называется система, превращающая химическую энергию в электрическую.

Электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента называется наибольшая разность потенциалов его электродов.

Гальванический элемент, образованный цинковым и медным электродами (условия стандартные):  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}$ .

В данном элементе осуществляется суммарная реакция:



$$\phi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \phi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \phi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \phi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

где  $[\text{Cu}^0]$  и  $[\text{Zn}^0]$  принято брать равными 1 моль/л.

$$\phi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \phi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0,34 - (-0,76) - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

В стандартных условий  $[\text{Cu}^{2+}]$  и  $[\text{Zn}^{2+}]$  равны 1 моль/л.

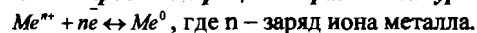
$$\phi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \phi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$$

Таким образом, зная концентрации электролитов в растворах, можно рассчитать электродвижущую силу любого гальванического элемента, составленного из самых разнообразных электродов (полуэлементов).

#### 4. Расчет электродных потенциалов различных процессов

В зависимости от окислительно-восстановительного процесса общее уравнение принимает различный вид.

**1. Электродный процесс выражается уравнением:**



Этот случай включает любую систему, в которой металлический электрод находится в растворе соли этого же металла, причем окисленной формой металла являются его ионы  $Me^{n+}$ , а восстановленной – атом  $Me^0$ .

Следовательно,  $[Ox] = [Me^{n+}]$ ,  $[Red] = [Me^0] = const$ , так как концентрация атомов в твердом металле равна 1.

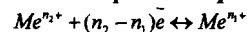
Таким образом, уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{n} \lg [Me^{n+}].$$

Например, для процесса  $Co^{2+} + 2e \rightarrow Co^0$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{2} \lg [Co^{2+}], \quad \varphi = -0,277 \text{ В.}$$

**2. Электродный процесс выражается уравнением:**



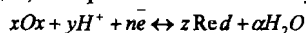
В этом случае и окисленная  $Me^{n_2+}$  и восстановленная  $Me^{n_1+}$  формы вещества находятся в растворе и их концентрации – величины переменные. Поэтому:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n_2 - n_1} \lg \frac{[Me^{n_2+}]}{[Me^{n_1+}]}.$$

Например, для процесса:  $Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$

$$\varphi = 0,150 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}.$$

**3. Для более сложных электродных реакций**, протекающих в кислых средах, которые можно описать уравнением в общем виде:



$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^x [H^+]^y}{[Red]^z [H_2O]^a}.$$

Например:  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ .

Концентрации всех ионов, участвующих в реакции – величины переменные.

Концентрацию воды в разбавленных растворах можно считать постоянной.

Уравнение электродного потенциала имеет вид:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]^1 [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2},$$

$$\varphi = 1,333 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]^1 [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} + \frac{14 \cdot 0,059}{6} \lg [H^+],$$

$$\varphi = 1,333 + 0,011 \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]} - 0,138 pH.$$

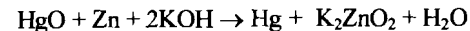
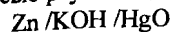
Данный пример показывает, что в случае электродных реакций, протекающих с участием воды, потенциалы зависят от pH.

#### 5. Химические источники тока

**1. Марганцево – цинковый элемент**

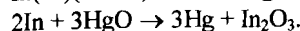
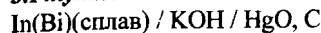


**2. Ртутно – цинковый элемент** (наливной тип) основан на окислении цинка окисью ртути в щелочной среде:



Сохраняет работоспособность до +50°C.

**3. Ртутно – индиевый элемент** (самый миниатюрный)



К этим элементам предъявляются следующие требования;

- максимальное значение ЭДС ( $\varphi$ );
- компактность;
- долговечность;
- небольшая стоимость.

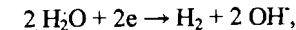
Наиболее полное выполнение всех этих условий требует значительных усилий химиков и конструкторов.

#### 6. Электролиз воды

Электролизом называется процесс разложения раствора под действием электрического тока. По существу, при электролизе протекают реакции, обратные реакциям в гальванических элементах.

**Электродные реакции разложения воды электрическим током.**

На отрицательно заряженном катоде:



т. е. идет процесс восстановления водородных ионов

Для такой реакции уравнение Нернста имеет вид:

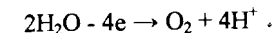
$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2},$$

При  $P_{H_2} = 1 \text{ атм}$  и  $\varphi^0 = 0$  при  $[H^+] = 1 \text{ г-ион/л}$ , т.е. при  $pH = 0$   $\varphi = \varphi^0 = 0$ , при  $pH \neq 0$

$$\varphi = 0 + 0,0592 \lg [H^+]$$

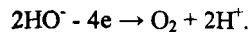
$$\varphi = 0 - 0,0592 pH.$$

На положительно заряженном электроде при этом будет происходить процесс окисления молекул воды:



Разложение воды происходит с образованием ионов водорода и молекул кислорода:





Для такой реакции уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0,0592}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2} [H^+]^2}{[OH^-]^4}$$

При  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$  и при  $[OH^-] = 1 \text{ г-ион/л}$ ,  $\text{pH} = 14$

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0,0592}{2} \lg [H^+] \text{ т.о. } \varphi = 0,414 \text{ В}$$

При  $\text{pH} = 14$  разложение воды с образованием  $\text{H}^+$  и  $\text{O}_2$  требуется разность потенциалов с водородным электродом  $0,414 \text{ В}$ , т.е. для данной реакции  $\varphi^\circ = 1,23 \text{ В}$ , и уравнение принимает вид  $\varphi = 1,23 - 0,0592 \text{ pH}$ .

Зависимость электродного потенциала разложения воды от  $\text{pH}$  - раствора может быть проиллюстрирована диаграммой Пурбе (рис. 20):

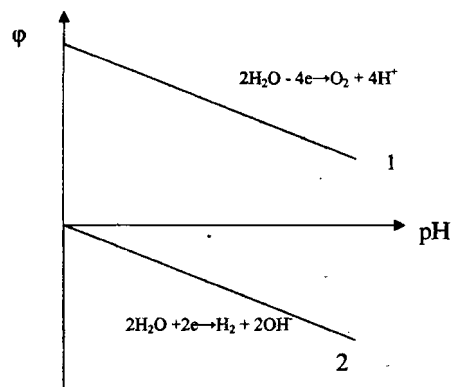
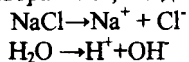


Рис. 20. Диаграмма Пурбе

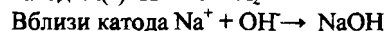
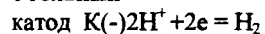
Между кривыми 1 и 2 вода имеет устойчивее состояние. Выше кривой 1 разряжается вода с выделением кислорода. Ниже кривой 2 выделяется водород.

## 7. Электролиз водных растворов солей

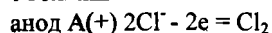
1. Электролиз водного раствора  $\text{NaCl}$ , анод нерастворимый – угольный.



Угольный

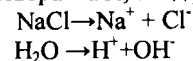


Угольный

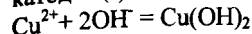
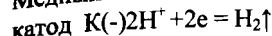


На катоде выделяется газообразный водород (разрядке подвергаются ионы гидроксония согласно уравнению  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), а на аноде – газообразный хлор.

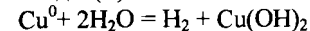
2. Электролиз водного раствора  $\text{NaCl}$ , анод растворимый – медный.



Медный

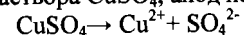


Медный

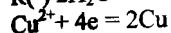
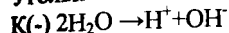


В рассмотренном примере электролит не претерпевает никаких химических изменений, количество  $\text{NaCl}$  не изменяется, и только медный анод постепенно растворяется по мере прохождения электрического тока.

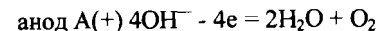
3. Электролиз водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , анод нерастворимый – угольный.



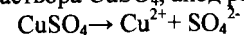
Угольный катод



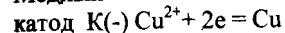
Угольный



4. Электролиз водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , анод растворимый – медный.



Медный

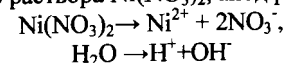


Медный



Применение медного растворимого электрода при электролизе дает оригинальную картину растворения меди и катодного осаждения её – происходит перекачивание меди с анода на катод. В растворе поддерживается постоянная концентрация ионов, так как катодное восстановление и анодное окисление сбалансированы. Применяя в качестве катода пластину очищенной меди, а в качестве анода – техническую медь, производят очистку – рафинирование меди – электрическим способом.

5. Электролиз водного раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , анод растворимый – никелевый.



Медный



Никелевый

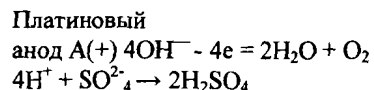
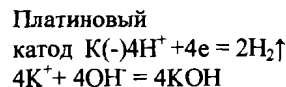
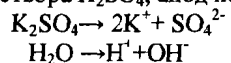


На медном катоде отлагается никель. Если в качестве катода использовать то или иное металлическое изделие, его можно покрыть никелем – никелировать. Применяя растворимые аноды из различных металлов, в технике осуществляют нанесение металлических покрытий электрическим методом.

Если анод изготовлен из металла, катионы которого входят в состав электролита, то химическая природа анионов не оказывает влияния на характер электродных процессов.

Анионы остаются в растворе в неизменном состоянии, поддерживая постоянную концентрацию электролита. Такой процесс электролиза может идти до полного растворения анода.

6. Электролиз водного раствора  $K_2SO_4$ , анод нерастворимый – платиновый.



Электролизу подвергается вода, роль растворенного в воде электролита в этом случае сводится к созданию электропроводящей среды. Следует заметить, что часто имеют место примеры электролиза, когда наблюдаются вторичные реакции, в результате которых образуется, на первый взгляд неожиданные вещества. Так, при электролизе азотной кислоты получается аммиак в результате того, что образующийся у катода атомарный водород восстанавливает анион  $NO_3^-$ :  
 $NO_3^- + 9H^+ + 8e = NH_3 + 3H_2O$ .

Атомарный водород, образующийся у катода при электролизе, вообще обладает очень сильным восстановительным действием на вещества, находящиеся в катодной области.

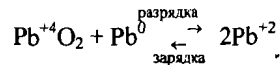
## 8. Аккумуляторы

**Аккумуляторами** называют гальванические элементы, которые можно полностью регенерировать, пропуская через них электрический ток и затрачивая электрическую энергию (зарядка).

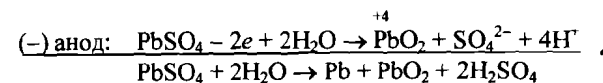
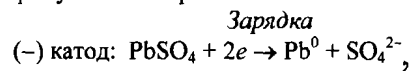
В принципе любой элемент можно в какой-то степени регенерировать, пропуская через него электрический ток, но обычно это не практикуется, так как ёмкость их получается очень небольшая, а некоторые элементы в результате такой перезарядки просто выходят из строя.

Наиболее широко применяются в технике свинцовые аккумуляторы. Они служат источниками тока для стартеров, двигателей внутреннего сгорания, для аварийного освещения и других целей.

**Свинцовые аккумуляторы** основаны на окислительно-восстановительной реакции:

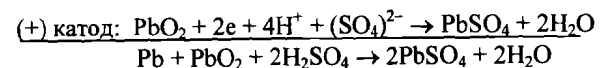
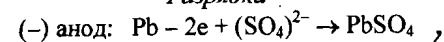


Их устройство и принцип действия довольно сложны. Пластины свинцового аккумулятора представляют собой отливки из хартбля (твердого свинца с примесью сурьмы) ячеистой структуры. В ячейки запрессовывают смесь оксида свинца с глицерином. Эта смесь обладает способностью затвердевать, образуя глицерат свинца. Пластины собирают в батареи и опускают в раствор  $H_2SO_4$ , а затем заряжают, пропуская электрический ток.



При зарядке плотность электролита  $H_2SO_4$  растет. Если после зарядки аккумулятор сразу используется по назначению, то никаких дополнительных операций больше не требуется, а если он должен некоторое время храниться, то из него выливают электролит, промывают водой и в сухом виде он может храниться до 2 лет. После хранения для использования аккумулятора в него заливают электролит. При хранении с  $H_2SO_4$  незаряженных аккумуляторов происходит их «сульфатирование», т. е. образование на пластинах большого количества  $PbSO_4$ , что портит аккумулятор.

Разрядка



При разрядке плотность электролита  $H_2SO_4$  падает. По плотности электролита можно судить о степени разреженности аккумулятора.

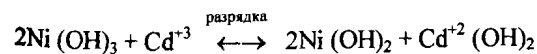
Разность потенциалов хорошо заряженного элемента аккумулятора составляет 2,1 в. Аккумуляторные батареи выпускают различных видов: стационарные, стартерные и др.

Преимущества свинцового аккумулятора — большая электрическая ёмкость, устойчивость в работе, большое количество циклов (разрядка — зарядка).

Недостатки — большая масса и, следовательно, малая удельная ёмкость, выделение водорода при зарядке, негерметичность при наличии концентрированного раствора  $H_2SO_4$ .

В этом отношении лучше щелочные аккумуляторы.

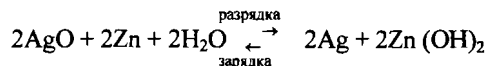
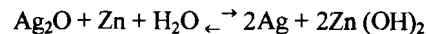
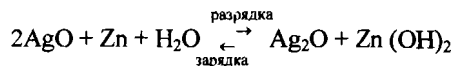
Кадмиево-никелевые аккумуляторы основаны на окислительно-восстановительном процессе с участием  $Ni^{3+}$ :



Электролитом служит KOH.

Кадмиево-никелевые аккумуляторы могут быть герметичными.

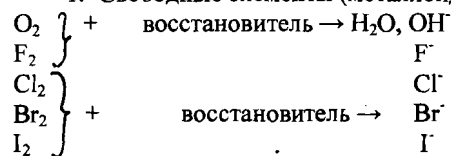
**Серебряно-цинковые аккумуляторы** наиболее ценны по своим качествам: большая удельная ёмкость (а·ч/кг), высокая разность потенциалов, мало изменяющаяся во время разрядки. Они основаны на следующем окислительно-восстановительном процессе:



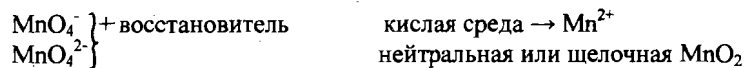
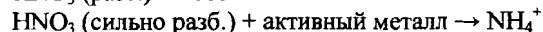
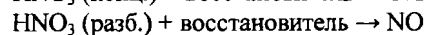
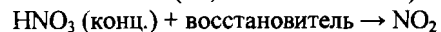
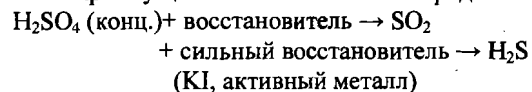
### 9. Типичные окислители и восстановители, применяемые в аналитической и физической химии

#### Окислители

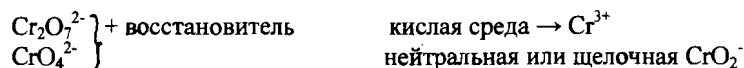
#### 1. Свободные элементы (металлоиды):



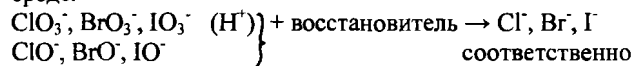
#### 2. Преимущественно высшие кислородные кислоты и их соли:



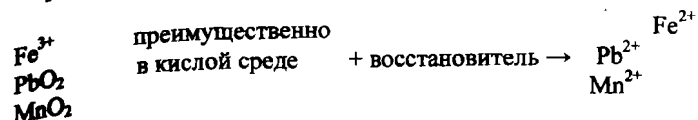
В сильнощелочной среде в условиях недостатка восстановителя  $\text{MnO}_4^-$  можно перевести в  $\text{MnO}_4^{2-}$ .



Хроматы и дихроматы проявляют окислительные свойства лучше в кислой среде.



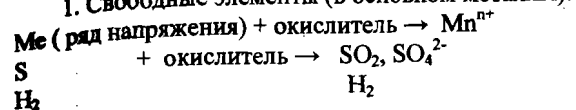
### 3. Металлы с переменной валентностью в высшей степени окисления:



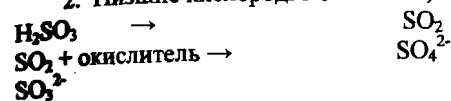
( $\text{H}^+$  - со свободными активными металлами  $\rightarrow \text{H}_2$ ).

#### Восстановители

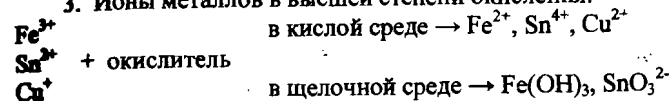
#### 1. Свободные элементы (в основном металлы):



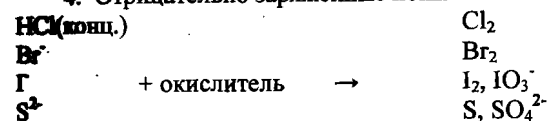
#### 2. Низшие кислородные кислоты, их ангидриды и соли:



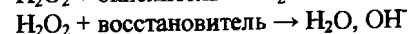
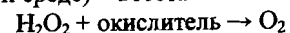
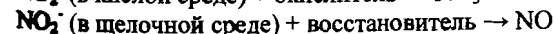
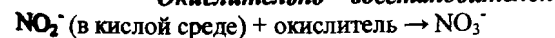
#### 3. Ионы металлов в высшей степени окисления:



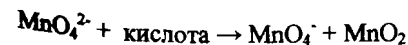
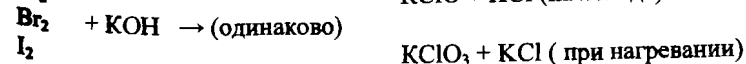
#### 4. Отрицательно заряженные ионы неметаллов:



#### Окислительно - восстановительная двойственность



#### Реакции самоокисления - самовосстановления



## ПРИЛОЖЕНИЯ

Электронные конфигурации атомов элементов Таблица П1

Z	Элемент	Электронная конфигурация	Z	Элемент	Электронная конфигурация
1	H	1s <sup>1</sup>	37	Rb	[Kr] 5s <sup>1</sup>
2	He	1s <sup>2</sup>	38	Sr	[Kr] 5s <sup>2</sup>
3	Li	[He] 2s <sup>1</sup>	39	Y	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>
4	Be	[He] 2s <sup>2</sup>	40	Zr	[Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>
5	B	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	41	Nb	[Kr] 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
6	C	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	42	Mo	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
7	N	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	43	Tc	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>
8	O	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	45	Rh	[Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>
9	F	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	46	Pd	[Kr] 4d <sup>10</sup>
10	Ne	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	47	Ag	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
11	Na	[Ne] 3s <sup>1</sup>	48	Cd	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
12	Mg	[Ne] 3s <sup>2</sup>	49	In	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>
13	Al	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	50	Sn	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>
14	Si	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	51	Sb	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>
15	P	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	52	Te	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
16	S	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	53	I	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>
17	Cl	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	54	Xe	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
18	Ar	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	55	Cs	[Xe] 6s <sup>1</sup>
19	K	[Ar] 4s <sup>1</sup>	56	Ba	[Xe] 6s <sup>2</sup>
20	Ca	[Ar] 4s <sup>2</sup>	57	La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
21	Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	72	Hf	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
22	Ti	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	73	Ta	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
23	V	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	74	W	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
24	Cr	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	75	Re	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
25	Mn	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	76	Os	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
26	Fe	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	77	Ir	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
27	Co	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	78	Pt	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
28	Ni	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	79	Au	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
29	Cu	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	80	Hg	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
30	Zn	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	82	Pb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
31	Ga	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	83	Bi	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
32	Ge	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	84	Po	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
33	As	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	85	At	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>
34	Se	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	86	Rn	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
35	Br	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	87	Fr	[Xe] 7s <sup>1</sup>
36	Kr	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>			

Z	Атом (анион)	$E_e$ , кДж/моль	Z	Атом (анион)	$E_e$ , кДж/моль
1	H	0	35	Br	-324,6
2	He	-72,7651	36	Kr	0
3	Li	-59,8	37	Rb	-46,89
4	Be	0	38	Sr	0
5	B	-27	39	Y	0
6	C	-122,3	40	Zr	-50
7	N	+7	41	Nb	-100
	N <sup>-</sup>	+800	42	Mo	-100
8	O	141,0	43	Tc	-70
	O <sup>-</sup>	+780	44	Ru	-110
9	F	-327,9	45	Rh	-120
10	Ne	0	46	Pd	-60
11	Na	-52,7	47	Ag	-125,7
12	Mg	0	48	Cd	0
13	Al	-44	49	In	-29
14	Si	-133,6	50	Sn	-121
15	P	-71,7	51	Sb	-101
16	S	-200,4	52	Te	-190,14
	S <sup>-</sup>	+590	53	I	-295,3
17	Cl	-348,8	54	Xe	0
18	Ar	0	55	Cs	-45,49
19	K	-48,38	56	Ba	0
20	Ca	0	57	La	-50
21	Sc	0	58-71	Ln	-5-
22	Ti	-20	72	Hf	0
23	V	-50	73	Ta	-60
24	Cr	-64	74	W	-60
25	Mn	0	75	Re	-15
26	Fe	-24	76	Os	-110
27	Co	-70	77	Ir	-160
28	Ni	-111	78	Pt	-205,3
29	Cu	-118,3	79	Au	-222,73
30	Zn	0	80	Hg	0
31	Ga	-29	81	Tl	-30
32	Ge	-120	82	Pb	-110
33	As	-77	83	Bi	-110
34	Se	-194,9			
	Se <sup>-</sup>	+420			

Таблица ПЗ  
Сродство к электрону  $E_e$  молекул и радикалов

Молекула (радикал)	$E_e$ , кДж/моль	Молекула (радикал)	$E_e$ , кДж/моль
$Br_2$	250	$C_6H_5$	212
$C_2$	300	$C_6H_5 CH_2$	87
$C_3$	170	$CH_3O$	153
$C CH$	360	трет- $CH_3O$	180
$CH_3$	8	нео- $C_3H_{11}O$	193
$C_6H_5$	172	$C_6H_5O$	227
$CN$	369	$O_2$	48
$Cl_2$	232	$O_3$	190
$F_2$	297	$OH$	177
$HO_2$	300	$PH_3$	120
$HS$	220	$SF_5$	353
$I_2$	240	$SF_6$	144
$N_3$	300-340	$SO_2$	100
$NCS$	206	$SiH_3$	140
$NH_2$	139	$TeF_6$	322
$NO_2$	230	$UF_6$	500
$NO_3$	380	$WF_6$	357

Таблица П 4  
Торговые и технические названия наиболее часто применяемых продуктов

№ п/п	Название соединения	Химическая формула	№ п/п	Название соединения	Химическая формула
1	Адский камень	$AgNO_3$	27	Липотон	смесь $BaSO_4$ и $ZnS$
2	Английская соль (горькая соль)	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	28	Ляпис	$AgNO_3$
3	Белильная известь	$CaOCl_2$	29	Магнезия жженая	$MgO$
4	Белый мышьяк	$As_2O_3$	30	Массикот	$PbO$
5	Бертолетова соль	$KClO_3$	31	Медный купорос (синий камень)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
6	Бланфикс	$BaSO_4$	32	Мел (мрамор)	$CaSO_4$
7	Бура	$Na_2B_4O_7 \cdot 7H_2O$	33	Мумия	$Fe_2O_3$ с примесями
8	Гипосульфит	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	34	Нашатырный спирт	водный раствор $NH_3$
9	Глет	$PbO$	35	Нашатырь	$NH_4Cl$
10	Глауберова соль	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	36	Норвежская селитра	$Ca(NO_3)_2$
11	Едкий барий	$Ba(OH)_2$	37	Оксилит	$Na_2O_2$
12	Едкий натр	$NaOH$	38	Пергидрол	Водный раствор $H_2O_2$ (30%)
13	Едкое кали	$KOH$	39	Поташ	$K_2CO_3$
14	Железный купорос	$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	40	Пушонка	$Ca(OH)_2$
15	Желтая кровяная соль (желтое синькали)	$K_4Fe(CN)_6$	41	Серная печень	$Na_2S_x$ и $K_2S_x$
16	Известь негашеная (известь жженая), кипелка	$CaO$	42	Серный цвет	сера S
17	Известь гашеная	$Ca(OH)_2$	43	Сода кальцинированная	$Na_2CO_3$
18	Каломель	$Hg_2Cl_2$	44	Сода питьевая (сода очищенная)	$NaHCO_3$
19	Карбид	$CaC_2$	45	Сулема	$HgCl_2$
20	Карборунд	$SiC$	46	Сурик свинцовый	$Pb_3O_4$
21	Каустик (каустическая сода)	$NaOH$	47	Тинкал	$Na_2B_4O_7 \cdot 7H_2O$
22	Киноварь	$HgS$	48	Титановые белила	$TiO_2$
23	Красная кровяная соль (красное синькали)	$K_3Fe(CN)_6$	49	Хлорная известь	$CaOCl_2$
24	Крокус	$Fe_2O_3$	50	Хромпик калиевый	$K_2Cr_2O_7$
25	Купоросное масло	$H_2SO_4$	52	Хромпик натриевый	$Na_2Cr_2O_7$

Таблица П 5

Нормальные (стандартные) окислительно - восстановительные потенциалы элементов (по отношению к стандартному водородному электроду)

Реакция восстановления	φ°, В	Реакция восстановления	φ°, В
<b>Азот</b>		<b>Бор</b>	
$3N_2 + 2e = 2N_3^-$	-3,400	$BF_4^- + 3e = B + 4F^-$	-1,040
$3N_2 + 2H^+ + 2e = 2HN_3$	-3,100	$HBO_3 + 3H^+ + 2e = B + 3H_2O$	-0,869
$N_2 + 4H_2O + 2e = 2NH_2OH + OH^-$	-3,040	$BO_3^{3-} + 6H^+ + 3e = B + 3H_2O$	-0,165
$N_2 + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^-$	-1,160	<b>Бром</b>	
$N_2 + 8H_2O + 6e = 2NH_4OH + 6OH^-$	-0,740	$2BrO + 2H_2O + 2e = Br_2 + 4OH^-$	0,450
$NO_2^- + H_2O + e = NO + 2OH^-$	-0,460	$2BrO_3 + 6H_2O + 10e = Br_2 + 12OH^-$	0,500
$NO_2^- + 6H_2O + 6e = NH_4OH + 7OH^-$	-0,150	$BrO_3 + 2H_2O + 4e = BrO + 4OH^-$	0,540
$NO_3^- + 2H_2O + 3e = NO + 4OH^-$	-0,140	$BrO_3 + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	0,610
$NO_3^- + 7H_2O + 8e = NH_4OH + 9OH^-$	-0,120	$BrO + H_2O + 2e = Br^- + 2OH^-$	0,760
$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2 + 2OH^-$	0,010	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,050
$N_2 + 6H^+ + 6e = 2NH_3$	0,057	$Br_2(aq) + 2e = 2Br^-$	1,065
$N_2H_4 + 4H_2O + 2e = 2NH_4OH + 2OH^-$	0,100	$BrO_3 + 6H^+ + 6e = Br + 3H_2O$	1,440
$N_2 + 8H^+ + 6e = NH_4^+$	0,275	$HBrO + H^+ + 2e = Br^- + H_2O$	1,340
$2NO_2 + 4H_2O + 6e = N_2 + 8OH^-$	0,410	$2BrO_3 + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O$	1,520
$NH_2OH + 2H_2O + 2e = NH_4OH + 2OH^-$	0,420	$2HBrO + 2H^+ + 2e = Br_2 + 2H_2O$	1,590
$2NO_2^- + 4H_2O + 8e = N_2 + 8OH^-$	0,530	<b>Висмут</b>	
$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O$	0,780	$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e = 2Bi + 6OH^-$	0,160
$2NO + 2H_2O + 4e = N_2 + 4OH^-$	0,850	$BiOCl + 2H^+ + 3e = Bi + H_2O + Cl^-$	0,180
$HNO_2 + 7H^+ + 6e = NH_4^+ + 2H_2O$	0,864	$Bi^{3+} + 3e = Bi$	0,215
$NO_3^- + 10H^+ + NH_4^+ + 2H_2O + NH_4^+ + 3H_2O$	0,870	$BiO^+ + 2H^+ + 3e = Bi + H_2O$	0,320
$2NO_2 + 2e = 2NO_2^-$	0,880	$Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e = 2Bi + 3H_2O$	0,371
$N_2O + H_2O + 2e = N_2 + 2OH^-$	0,940	<b>Водород</b>	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	0,940	$H_2 + 2e = 2H^-$	-2,251
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0,957	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	-0,828
$HNO_2 + H^+ + e = NO + 2H_2O$	1,000	$H^+ + H_2O + 2e = H_2 + OH^-$	-0,414
$NO_2 + H^+ + e = HNO_2$	1,090	$2H^+ + 2e = H_2$	0,000
$NO_3^- + 10H^+ + 8e = N_2O + 5H_2O$	1,116	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1,776
$NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2 + 6H_2O$	1,246	<b>Германий</b>	
$2HNO_2 + 4H^+ + 4e = N_2O + 3H_2O$	1,297	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 2e = Ge^{2+} + 3H_2O$	-0,363
$2NO_2 + 8H^+ + 8e = N_2 + 4H_2O$	1,360	$GeO_2 + 4H^+ + 4e = Ge + 2H_2O$	-0,150
$2HNO_2 + 6H^+ + 6e = N_2 + 4H_2O$	1,450	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e = Ge + 3H_2O$	-0,130
$2NO + 4H^+ + 4e = N_2 + 2H_2O$	1,678	$Ge^{2+} + 2e = Ge$	0,000
$N_2O + 2H^+ + 2e = N_2 + H_2O$	1,766	<b>Железо</b>	
<b>Барий</b>		$FeS + 2e = Fe + S^{2-}$	-0,950
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,905	$Fe(OH)_2 + 2e = Fe + 2OH^-$	-0,877
<b>Бериллий</b>		$FeCO_3 + 2e = Fe + CO_3^{2-}$	-0,756
$Be^{2+} + 2e = Be$	-1,847	$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,560
$Be(OH)_2 + 2H^+ + 2e = Be + 2H_2O$	-1,820	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,440
$BeO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Be + 2H_2O$	-0,909	$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,150
		$Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e = 3Fe + 4H_2O$	-0,085
$Fe_2O_3 + H_2O + 2H^+ + 2e = 2Fe(OH)_2$	-0,057	$Cd(OH)_2 + 2H^+ + 2e = Cd + 2H_2O$	0,005
$Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e = 2Fe + 3H_2O$	-0,051	$CdO + 2H^+ + 2e = Cd + H_2O$	0,063

Продолжение табл. П 5

Реакция восстановления	φ°, В	Реакция восстановления	φ°, В
$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e = Fe + 2H_2O$	-0,047	<b>Калий</b>	
$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,037	$K^+ + e = K$	-2,925
$Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e = Fe + 2H_2O$	0,059	<b>Кальций</b>	
$Fe(OH)_3 + H^+ + e = Fe(OH)_2 + H_2O$	0,271	$Ca(OH)_2 + 2H_2O + 2e = Ca + 2OH^-$	-3,030
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	0,356	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,866
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,771	<b>Кислород</b>	
$Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e = 3Fe^{2+} + 4H_2O$	0,980	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,401
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Fe^{3+} + 4H_2O$	1,700	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,682
<b>Золото</b>		$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,815
$Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^-$	-0,610	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,228
$Au^{3+} + 2e = Au^+$	1,401	$O_3 + H_2O + 3e = O_2 + 2OH^-$	1,240
$Au^{3+} + 3e = Au$	1,498	$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$	1,360
$Au^+ + e = Au$	1,691	$O_3 + 6H^+ + 6e = 3H_2O$	1,511
<b>Иод</b>		$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1,776
$IO_3^- + 2H_2O + 4e = IO^- + 4OH^-$	0,140	$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2,070
$2IO_3^- + 6H_2O + 10e = I_2 + 12OH^-$	0,210	<b>Кобальт</b>	
$IO_3^- + 3H_2O + 6e = I^- + 6OH^-$	0,250	$\beta-CoS + 2e = Co + S^{2-}$	-1,070
$2IO^- + 2H_2O + 2e = I_2 + 4OH^-$	0,450	$\alpha-CoS + 2e = Co + S^{2-}$	-0,900
$IO^- + H_2O + 2e = I^- + 2OH^-$	0,490	$Co(OH)_2 + 2e = Co + 2OH^-$	-0,730
$I_2 + 2e = 2I^-$	0,536	$CoCO_3 + 2e = Co + CO_3^{2-}$	-0,640
$I_3 + 2e = 3I^-$	0,545	$Co(NH_3)_6^{2+} + 2e = Co + 6NH_3$	-0,420
$IO_3^- + 2H_2O + 4e = IO^- + 4OH^-$	0,560	$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277
$HIO + H^+ + 2e = I^- + H_2O$	0,990	$Co(OH)_2 + 2H^+ + 2e = Co + 2H_2O$	0,095
$IO_3^- + 6H^+ + 6e = I^- + 3H_2O$	1,085	$CoO + 2H^+ + 2e = Co + H_2O$	0,166
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e = I_2 + 6H_2O$	1,190	$Co(OH)_3 + e = Co(OH)_2 + OH^-$	0,170
$2HIO + 2H^+ + 2e = I_2 + 2H_2O$	1,450	$Co^{3+} + 3e = Co$	0,418
$H_2IO_6 + H^+ + 2e = IO_3^- + 3H_2O$	1,600	<b>Кремний</b>	
<b>Кадмий</b>		$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Si + 6OH^-$	-1,700
$CdS + 2e = Cd + S^{2-}$	-1,175	$SiF_6^{2-} + 4e = Si + 6F^-$	-1,200
$Cd(CN)_4^{2-} + 2e = Cd + 4CN^-$	-1,090	$SiO_2(кварц) + 4H^+ + 4e = Si + 2H_2O$	-0,857
$Cd(OH)_2 + 2e = Cd + 2OH^-$	-0,810	$H_2SiO_3(водн.) + 4H^+ + 4e = Si + 3H_2O$	-0,789
$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e = Cd + 4NH_3$	-0,610	$SiO_3^{2-} + 6H^+ + 4e = Si + 3H_2O$	-0,455
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,403	$Si + 4H^+ + 4e = SiH_4$	0,102







## Библиографический список

- Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность /Пер. с англ.; Под ред. Б.Д. Степина, Р.А.Лидина. М.: Химия, 1987. 696 с.
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.:Химия, 1987. 320 с.
- Фролов В.В. Химия. М.: Высшая школа, 1975.
- Харин А.Н., Катаева Н.А. Курс химии. М.: Высшая школа, 1975.
- Угай Я.А. Общая химия. М.: Высшая школа, 1977.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Химия непереходных элементов. Пер. с англ./Под ред. К.В.Астахова. М.: Мир, 1967. 496 с.
- Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия: Учебное пособие для вузов. СПб.:Химия, 1995. 624 с.
- Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества: Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1978. 304 с.
-

## Оглавление

Раздел I. Основные законы химии.....	3
Раздел II. Электронное строение атома.....	4
1. Строение вещества.....	-
2. Строение атома.....	6
3. Геометрическая структура атома.....	13
Раздел III. Химическая связь.....	14
1. Ионная связь.....	-
2. Ковалентная связь.....	22
3. Типы перекрывания атомных орбиталей.....	24
4. Гибридные орбитали и гибридные связи.....	25
5. Метод молекулярных орбиталей.....	28
Раздел IV. Термодинамика и кинетика химических реакций.....	32
1. Энергетические характеристики вещества и химических реакций.....	-
2. Кинетика химических реакций.....	37
3. Учение о равновесии.....	39
Раздел V. Применение константы равновесия в химических расчетах.....	40
1. Электролитическая диссоциация.....	-
2. Равновесие в растворах слабых электролитов.....	41
3. Ионная сила. Активная концентрация.....	44
4. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатели.....	46
5. Произведение растворимости.....	48
6. Гидролиз солей.....	51
7. Способы выражения концентрации растворов.....	52
Раздел VI. Работа химической реакции.....	54
Раздел VII. Электрохимия.....	55
1. Работа окислительно – восстановительных реакций.....	-
2. Уравнение Нернста.....	56
3. Гальванический элемент.....	57
4. Расчет электродных потенциалов различных процессов.....	58
5. Химические источники тока.....	59
6. Электролиз воды.....	-
7. Электролиз водных растворов солей.....	60
8. Аккумуляторы.....	62
9. Типичные окислители и восстановители, применяемые в аналитической и физической химии.....	64
Приложения.....	66
Библиографический список.....	76