

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 21.09.2022 20:59:10

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по учебной работе  
О.Г. Локтионова  
« 09 » 09 2021 г.



### **СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Методические указания для самостоятельной работы студентов  
специальности 23.05.01

Курск - 2021

УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова, И.В. Савенкова

Рецензент

Кандидат педагогических наук *С.Д. Пожидаева*

**Строение электронной оболочки атома. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева: Методические указания для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 27с. – Библиогр.: с. 19.**

Содержат методические материалы, позволяющие освоить материал по теме методического указания. Содержат теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания. Приводятся разобранные примеры заданий.

Методические указания могут быть использованы студентами для самостоятельной работы.

Методические указания предназначены для студентов специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60\*84 1/16.  
Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.  
Юго-Западный государственный университет.  
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение .....	4
Строение электронной оболочки атома .....	4
Порядок заполнения энергетических уровней, подуровней и орбиталей .....	9
Периодический закон в свете строения электронной оболочки атома .....	12
Структура периодической системы элементов .....	14
Периодичность свойств химических элементов .....	16
Вопросы для самопроверки .....	18
Список рекомендуемой литературы .....	19
Индивидуальные задания .....	19
Приложение А .....	24
Приложение Б .....	25
Приложение В .....	26
Приложение Г .....	27

## Введение

Данные методические указания предназначены для самостоятельного изучения материала по теме «Строение электронной оболочки атома. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева» студентами специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Строение электронной оболочки атома. Периодический закон. периодическая система химических элементов». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения. Приводится список рекомендуемой литературы.

Цель методических указаний - ознакомить студентов с особенностями строения электронной оболочки атома, порядком заполнения ее электронами, рассматривается связь между структурой электронной оболочки и свойствами атомов элементов, простых и сложных веществ. Рассматриваются особенности строения периодической системы, изменение свойств по системе.

Материал обучающей программы разбит на 4 разделов, приведен разбор типовых примеров, варианты индивидуальных заданий.

## СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА

Состояние электрона в атоме описывается с помощью квантово-механической модели - электронного облака. *Электронное облако* графически отражает вероятность пребывания электрона в каждом участке электронной орбитали. Под *электронной орбиталью* следует понимать область пространства, где с определенной долей вероятности (около 90-95%) возможно пребывание электрона. Электронная орбиталь каждого электрона в атоме называется *атомной орбиталью (АО)*, в молекуле – *молекулярной орбиталью (МО)*. Полное описание состояния электронного облака осуществляется с помощью уравнения Шредингера. Решение этого уравнения, т.е. математическое описание орбитали, возможно лишь

при определенных дискретных (прерывных) значениях **квантовых чисел**. Различают **главное квантовое число ( $n$ )**, **орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число ( $l$ )**, **магнитное квантовое число ( $m$  или  $m_l$ )**, **спиновое квантовое число ( $s$  или  $m_s$ )**.

**Главное** квантовое число ( $n$ ) определяет основной запас энергии электрона, т.е. степень его удаления от ядра или размер электронного облака (орбитали). Оно принимает любые целочисленные значения, начиная с единицы,  $n = 1, 2, 3$  и т.д.. Для реально существующих атомов в основном состоянии  $n = 1 \div 7$ .

Состояние электрона, которое характеризуется определенным значением  $n$ , называется **энергетическим уровнем** электрона в атоме. Электроны, имеющие одинаковые значения  $n$ , образуют **электронные слои (электронные оболочки)**, которые можно обозначить и цифрами и буквами.

Значение главного квантового числа	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение электронного слоя	K	L	M	N	O	P	Q

Наименьшее значение энергии соответствует  $n = 1$ , и электроны с  $n = 1$  образуют ближайший к ядру атома электронный слой, они более прочно связаны с ядром.

Квадрат от главного квантового числа ( $n^2$ ) соответствует числу атомных орбиталей, а удвоенный квадрат от главного квантового числа ( $2n^2$ ) - максимальному числу электронов в пределах энергетического уровня.

Номер энергетического уровня	Значение главного квантового числа ( $n^2$ )	Число атомных орбиталей в пределах уровня ( $n^2$ )	Максимальное количество электронов на уровне ( $2n^2$ )
1	1	1	2
2	4	4	8
3	9	9	18
4	16	16	32

**Орбитальное** (побочное или азимутальное) квантовое число определяет орбитальный момент количества движения электрона и характеризует форму электронного облака. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до  $(n-1)$ . Для реально существующих атомов в основном состоянии  $l$  принимает значение 0, 1, 2 и 3.

Каждому значению  $l$  соответствует электронное облако особой формы. При  $l=0$  электронное облако имеет сферическую форму (*s*-орбиталь). Значению  $l=1$  соответствует электронное облако, имеющее форму гантели (*p*-орбиталь). Более сложные формы у *d*- и *f*-орбиталей ( $l=2, l=3$ ).

Значение орбитального числа	Обозначение АО	Форма электронного облака
0	s	
1	p	
2	d	
3	f	

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенным набором квантовых чисел  $n$  и  $l$ , называется **энергетическим подуровнем**. Таким образом, электроны, у которых совпадают значения главного и орбитального квантовых чисел, составляют один энергетический подуровень. Такое состояние электрона, соответствующее определенным значениям  $n$  и  $l$  (тип орбитали), записывается в виде сочетания цифрового обозначения  $n$  и буквенного  $l$ , например 4p - ( $n = 4; l = 1$ ); 5d- ( $n = 5; l = 2$ ).

Каждому главному квантовому числу соответствует определенное число значений орбитального квантового числа, т.е. энергетический уровень представляет собой совокупность энергетических подуровней. Число энергетических подуровней каждого элек-

тронного слоя равно номеру слоя, т.е. значению главного квантового числа. Так первому энергетическому уровню ( $n=1$ ) соответствуют один подуровень-s; второму ( $n=2$ ) – два подуровня s и p; третьему ( $n=3$ ) – три подуровня s, p, d; четвертому ( $n=4$ ) – четыре подуровня s, p, d, f.

Номер энергетического уровня	Номер главного квантового числа	Значения орбитальных чисел на уровне	Энергетические подуровни на данном уровне
1	1	0	s
2	2	0, 1	sp
3	3	0,1,2	spd
4	4	0,1,2,3	spdf

**Магнитное** квантовое число определяет значение проекции орбитального момента количества движения электрона на произвольно выделенную ось, т.е. характеризует пространственную ориентацию электронного облака. Оно принимает все целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , в том числе значение 0.

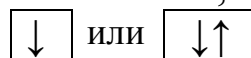
Так, при  $l=0$   $m=0$ . Это значит, что s- орбиталь имеет одинаковую ориентацию относительно трёх осей координат. При  $l = 1$   $m$  может принимать три значения: -1; 0; +1. Это значит, что могут быть три p-орбитали с ориентацией по координатным осям x, y, z (рис. 1).

Количество атомных орбиталей в пределах данного энергетического уровня определяется по формуле  $2l + 1$ . S – состоянию соответствует одна орбиталь ( $2 \cdot 0 + 1 = 1$ ), p- состоянию - три орбитали ( $2 \cdot 1 + 1 = 3$ ), d-состоянию - пять орбиталей ( $2 \cdot 2 + 1 = 5$ ), f-состоянию - семь орбиталей ( $2 \cdot 3 + 1 = 7$ ).

Условно АО обозначают в виде энергетической ячейкиклетки:



Электрон, расположенный на АО, обозначается стрелочкой:



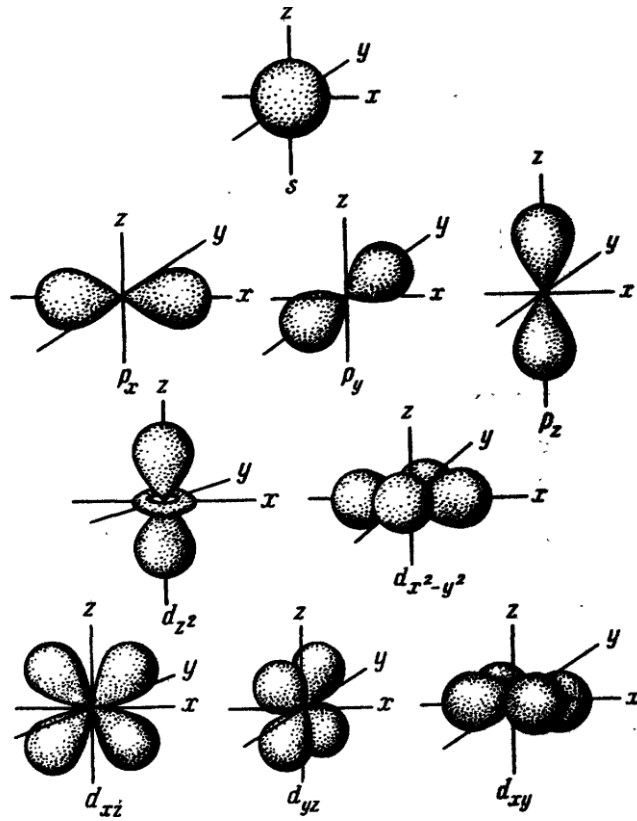


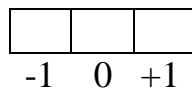
Рисунок 1 – Расположение атомных орбиталей в пространстве

Каждой атомной орбитали соответствует свое значение магнитного квантового числа. Значения проставляются от  $-1$  до  $+1$  через ноль, с шагом в единицу. Магнитные квантовые числа атомных орбиталей имеют значения:

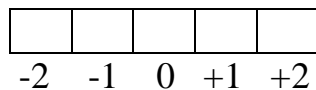
- s-АО



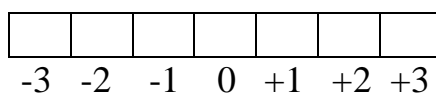
- p-АО



- d-АО



- f-АО





Максимальное количество электронов в пределах одного подуровня определяется по формуле:  $2(2l + 1)$ . Например, на d- подуровне могут находиться не больше 14 электронов.

Таким образом, *атомная орбиталь* характеризуется определёнными значениями главного, орбитального и магнитного квантовых чисел.

*Спиновое* квантовое число  $s(m_s)$  характеризует собственный магнитный момент движения электрона, связанный с вращением его вокруг своей оси. Оно имеет только два значения  $-1/2$  и  $+1/2$ .

## ПОРЯДОК ЗАПОЛНЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ, ПОДУРОВНЕ И ОРБИТАЛЕЙ

**Принцип Паули:** *в атоме не может быть двух электронов, у которых были бы одинаковыми все четыре квантовых числа.*

Согласно принципу Паули, на одной орбитали, характеризующейся определёнными значениями квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$  может находиться либо один электрон, либо два, но различающихся значением  $s$ .

Орбиталь с двумя электронами, спины которых антипараллельны (квантовая ячейка), схематически можно изобразить

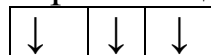
так: 

↑	↓
---	---

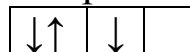
Электроны заполняют электронную оболочку согласно **принципу минимальной энергии:** *наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимально возможному значению его энергии.* То есть сначала заполняются орбитали с меньшим запасом энергии. АО s- подуровня обладают меньшей энергией, чем p-АО и т.д.

**Правило Хунда:** *в пределах энергетического подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальный.* Пример правильного и неправильного заполнения энергетического подуровня:

- правильное заполнение p-АО подуровня



- неправильное заполнение p-АО подуровня



**Правило Клечковского:** орбитали заполняются электронами в порядке возрастания их энергии, которая характеризуется суммой  $(n + l)$ . При этом, если сумма  $(n + l)$  двух разных орбиталей одинакова, то раньше заполняется орбиталь, у которой главное квантовое число меньше.

Определим последовательность заполнения 3d, 4s, 4p

	Энергетические подуровни		
	3d	4s	4p
n	3	4	4
l	2	0	1
n+l	5	4	4
Порядок за- полнения	2	1	3

Таким образом, заполняться электронами энергетические подуровни будут в следующем порядке: 4s3d4p.

Расположение электронов по слоям и орбиталям изображают в виде *электронных конфигураций*.

Итак, последовательность заполнения электронных энергетических подуровней в атоме:



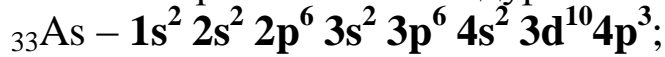
Существует два способа представления распределения электронов в атоме:

1. в виде формул электронных конфигураций, в которых верхний индекс указывает число электронов на данном подуровне, например, электронная конфигурация атома углерода  $1s^2 2s^2 2p^2$ .
2. в виде квантовых ячеек, в которых АО обозначается квадратом, а электрон стрелкой.

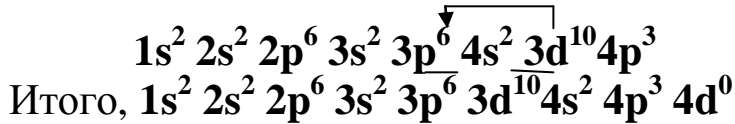
**ПРИМЕР 1.** Напишите электронную конфигурацию атома мышьяка и распределите электроны по квантовым ячейкам.

**РЕШЕНИЕ:** Сначала определяется общее количество электронов по порядковому номеру данного элемента в периодической системе. Порядковый номер атома мышьяка равен 33, значит, электронов также будет 33.

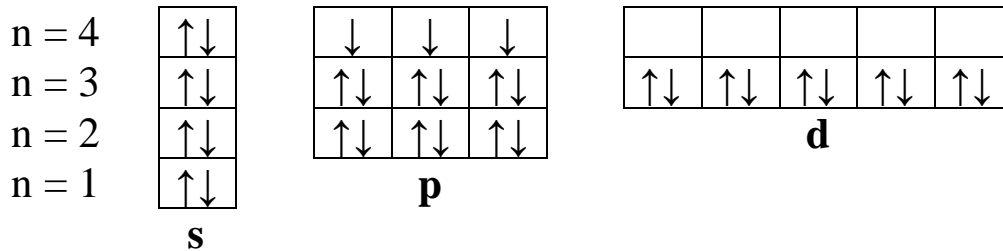
Затем на основании последовательности заполнения энергетических уровней и подуровней и учитывая максимальное количество электронов на энергетических подуровнях (на  $s$  – 2 электрона,  $p$  – 6 электронов,  $d$  – 10 электронов,  $f$  – 14 электронов), распределяем электроны по энергетическим подуровням:



Можно запись конфигурации оставить в указанном виде, однако при такой записи вероятность совершения ошибки при составлении возбужденных состояний возрастает. Лучшим вариантом будет перераспределение подуровней в последовательности их расположения в атоме:



Распределение электронов по квантовым ячейкам:

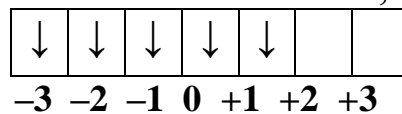


Каждый электрон в атоме можно охарактеризовать с помощью набора квантовых чисел.

**ПРИМЕР 2.** Опишите состояние пятого электрона на  $4f$  подуровне ( $4f^5$ ) в атоме с помощью набора квантовых чисел.

**РЕШЕНИЕ**

Электрон находится на  $4f$ -подуровне, цифра 4 показывает значение главного квантового числа  $n = 4$ , а  $f$ -подуровню соответствует орбитальное квантовое число 3, т.е.  $l=3$ . Магнитное квантовое число приобретает значения от  $-l$  до  $+l$ , т.е. в данном примере



а пятый электрон попадает в магнитную квантовую ячейку с  $m=+1$ . Спиновое квантовое число  $s = -1/2$ .

## ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН В СВЕТЕ СТРОЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА

Периодический закон был открыт в 1869 г. великим русским ученым Д.И. Менделеевым и сформулирован так:

*свойства простых тел, а также свойства и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.*

До появления сведений о сложном строении атома основной характеристикой элемента служит атомный вес (относительная атомная масса). Развитие теории строения атома привело к установлению того факта, что главной характеристикой атома является положительный заряд его ядра. Поэтому в современной формулировке периодический закон гласит:

*свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.*

Заряд ядра, а также число протонов, число электронов равны порядковому номеру элемента. Количество нейтронов определяется как разность относительной атомной массы и порядкового номера.

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электроном последним, различают четыре типа элементов.

У элементов главных подгрупп заполняются s- и p- орбитали последнего слоя. Элементы, в которых заполняются s-орбитали последнего слоя, называются *s-элементами*. Максимальное число электронов s-орбитали – два.

*p-элементы* – это элементы, в которых заполняются p-орбитали последнего слоя. Максимальное число электронов p-орбитали – шесть.

*d-элементы* – это элементы, в которых заполняются d-орбитали. Максимальное число электронов d-орбиталей – десять.

*f-элементы* – это элементы, в которых заполняются f-орбитали третьего снаружи слоя. Максимальное число электронов f-орбиталей – четырнадцать.

**Валентные электроны** – электроны, которые участвуют в образовании химической связи.

**Валентные электроны** атома в невозбужденном состоянии находятся: у *s-элементов* на s –подуровне внешнего энергетического уровня (ns); у *p-элементов* на s- и p – подуровнях внешнего энергетического уровня (nsnp); у *d-элементов* на s – подуровне внешнего энергетического уровня и d – подуровне предвнешнего энергетического уровня ((n-1)d ns); у *f-элементов* на s – подуровне внешнего энергетического уровня и f – подуровне предпредвнешнего энергетического уровня ((n-2)f ns).

Элементы со сходной электронной конфигурацией внешних энергетических уровней обладают и сходными химическими свойствами. Такие элементы получили название электронных аналогов, например, все щелочные металлы (Li, Na, K и др.) являются электронными аналогами и имеют конфигурацию валентных электронов  $ns^1$ .

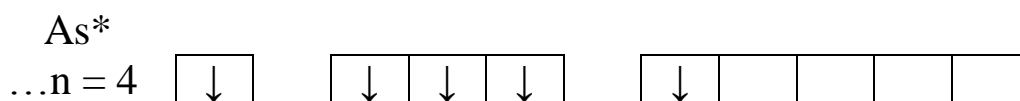
Электронная структура валентных электронов меняется в **возбужденном состоянии**, которое сопровождается распариванием электронных пар и переходом одного из электронов на свободную орбиталь того же энергетического уровня. Соответственно, в возбужденном состоянии увеличивается число неспаренных электронов, а значит спин-валентность, которая определяется количеством неспаренных валентных электронов в основном и возбужденном состояниях.

**ПРИМЕР 3.** Распределите валентные электроны мышьяка по квантовым ячейкам в основном и возбужденном состояниях. Определите спин-валентность этого элемента.

### РЕШЕНИЕ

Распределение электронов по квантовым ячейкам в основном состоянии представлено в примере 1.

Распределение электронов по квантовым ячейкам в возбужденном состоянии:



Спин-валентность этого элемента равна III (основное состояние), V (возбужденное состояние).

## СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

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

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

В вертикальных колонках, которые называются *группами*, объединены элементы, имеющие сходное электронное строение. В короткопериодном варианте таблицы всего 8 групп. Каждая группа состоит из главной и побочной группы. У элементов *главных подгрупп* заполняются s- и p-подуровни внешних энергетических уровней, электронные конфигурации которых являются основным фактором, определяющим химические свойства элементов. У элементов *побочных подгрупп* происходит заполнение внутренних (p-1)d- и (p-2)f-подуровней, а на внешнем энергетическом уровне (ns-подуровень) уже имеется один-два электрона. В короткопериодном варианте периодической системы элементы главных и побочных подгрупп располагаются в разных рядах. В полудлинном варианте отсутствуют побочные подгруппы, т.к. d-элементы занимают клетки между s- и p-элементами (см. приложение Б). Родство элементов, находящихся в разных подгруппах одной группы в полудлинном варианте, отражается в том, что соответствующим подгруппам даются одинаковые номера, но с разными буквами: главным – А, побочным – В. Таким образом, таблица этой формы содержит 16 групп. А и В - группы объединяют элементы в *семейства* электронных аналогов, имеющих сходство и электронной структуры, и химических свойств.

Такое же количество групп и в 32 – клеточном варианте, но, в отличие от двух предыдущих, f-элементы внесены в таблицу под общим названием «семейства».

*Периодом* в периодической системе называется последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядер их атомов, электронная конфигурация внешнего энерге-

тического уровня которых изменяется от  $ns^1$  до  $ns^2np^6$  (для первого периода  $ns^1$  и  $ns^2$ ).

При этом номер периода совпадает со значением главного квантового числа  $n$  внешнего энергетического уровня.

Каждый из периодов, исключая первый, начинается типичным металлом (щелочным металлом) и заканчивается благородным (инертным) газом, которому предшествует неметалл. В периоде с увеличением заряда ядра атомов наблюдается постепенное изменение свойств от металлических к типично неметаллическим, что можно объяснить увеличением числа электронов на внешнем энергетическом уровне.

Первые три периода содержат только  $s$ - и  $p$ -элементы. Четвёртый и последующие периоды включают в свой состав также элементы, у которых происходит заполнение  $d$  и  $f$ -подуровней соответствующих внутренних энергетических уровней.  $f$ -элементы объединяются в семейства, которые называются лантаноидами ( $4f$ -элементы) и актиноидами ( $5f$ -элементы).

В длиннопериодном варианте периодической системы отражается вся последовательность элементов в каждом периоде, в коротком и полудлинном вариантах лантаноиды и актиноиды вынесены за пределы таблицы.

Электронная теория строения атома объяснила структуру периодической системы элементов: число групп, подгрупп, периодов, число элементов в группах и периодах. Всё это доказывает, что периодическая система элементов Д. И. Менделеева отражает объективные связи, существующие в природе.

**ПРИМЕР 4.** Зная сокращенную электронную конфигурацию элемента -  $\dots 6s^2 4f^{14} 5d^2$ , определить его местоположение в периодической системе элементов. Определить, какой это элемент, написать его электронную конфигурацию.

#### **РЕШЕНИЕ**

1) Значением главного квантового числа  $n$  внешнего энергетического уровня совпадает с номером периода ПСЭ, следовательно, №периода = 6.

2) У элемента последним заполняется  $d$ -подуровень, значит элемент находится в побочной подгруппе и относится к  $d$ -семейству. № элемента в данном семействе равен 2.

3) У элементов побочных подгрупп с номером группы совпадает число электронов на внешнем и предвнешнем энергетическом уровне, следовательно, элемент находится в четвертой группе. Из всего выше сказанного следует, что искомым элементом является вольфрам –  ${}_{74}\text{W}$ .

4) Порядковый номер элемента равен 74, что соответствует количеству электронов в атоме.

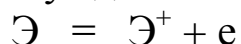
5) Напишем электронную конфигурацию элемента.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^2$ .

### ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Поскольку электронная конфигурация атомов химических элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением. К таким свойствам относятся: *атомные и ионные радиусы ( $r$ )*, *энергия ионизации ( $E_{и}$ )* или *ионизационный потенциал ( $I$ )*, *сродство к электрону ( $CЭ$ )*, *электроотрицательность ( $ЭО$ )*.

Химическая активность элемента определяется его способностью терять или приобретать электроны. Количественно это оценивается с помощью энергии ионизации атома и его сродства к электрону.

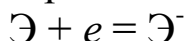
**Первая энергия ионизации** - энергия, необходимая для отрыва одного моль наиболее слабо связанных электронов от одного моля невозбужденных атомов какого-либо элемента для процесса



Энергия ионизации характеризует восстановительную способность элемента. Чем она меньше, тем легче удаляется электрон, тем сильнее восстановительные способности элемента. Энергия ионизации возрастает по периоду.

В одной и той же группе энергия ионизации уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением размеров атомов.

**Сродство к электрону.** Энергетический эффект присоединения моль электронов к моль нейтральных атомов называется сродством к электрону. Например:





Сродство к электрону  $CЭ$  количественно выражается в кДж/моль или электрон-Вольтах (эВ). Наибольшее значение сродства к электрону имеют галогены, кислород, сера, наименьшее и даже отрицательные значения её – элементы с электронной конфигурацией  $s^2$  (He, Be, Mg, Zn), с полностью или наполовину заполненными  $p$ -оболочками (Ne, Ar, Kr, N, P, As).

**Электроотрицательность**  $ЭО$  ( $\chi$ ) – условная величина, характеризующая способность атома в химическом соединении притягивать к себе электроны.

По Малликену электроотрицательность определяют как арифметическую сумму энергии ионизации и сродства к электрону, т.е.  $ЭО = (I + CЭ)$ .

За единицу электроотрицательности принята электроотрицательность лития ( $ЭО = 536,0$  кДж/моль).

Для практической оценки этой способности атома введена условная относительная шкала электроотрицательностей (см. приложение В). По такой шкале наиболее электроотрицательным элементом является фтор, а наименее электроотрицательным – франций. В периоде с ростом порядкового номера элемента электроотрицательность возрастает, а в группе – убывает.

**ПРИМЕР 5.** Вычислите относительную электроотрицательность брома, если энергия ионизации брома равна  $I = 1140,8$  кДж/моль, а сродство брома к электрону равно  $CЭ = 3,54$  эВ/атом.

#### РЕШЕНИЕ

Так как  $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ , то сродство брома к электрону равно  $CЭ = 3,54 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 341,4$  кДж/моль

$ЭО = (I + CЭ)$ , значит электроотрицательность брома равна  $ЭО = 1140,8 + 341,4 = 1482,2$  кДж/моль. За единицу электроотрицательности принята электроотрицательность лития ( $ЭО = 536,0$  кДж/моль), следовательно, относительная электроотрицательность брома равна  $1482,2/536,0 = 2,8$ .

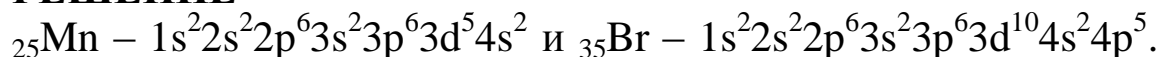
Все перечисленные параметры (атомные и ионные радиусы, энергия ионизации, ионизационный потенциал, сродство к электрону, электроотрицательность) являются периодической функцией заряда ядра. Для элементов главных подгрупп эти параметры изменяются *по периоду* слева направо в направлении уменьшения радиуса атома и увеличения ионизационного потенциала, сродства

к электрону и электроотрицательности, т.е. уменьшения для элементов металлических и усиления неметаллических признаков. В пределах каждой *подгруппы* сверху вниз радиусы атомов увеличиваются и соответственно уменьшаются ионизационный потенциал, сродство к электрону и электроотрицательность, т.е. усиливаются металлические свойства простых веществ.

Изменение свойств элементов побочных подгрупп *по периодам и группам* имеет свои особенности. Заполнение *d*- и особенно *f*-подуровня экранирует внешний электронный слой от ядра, что приводит к сравнительно небольшому уменьшению радиуса атомов этих элементов и соответственно их свойства меняются не так резко по периоду, как свойства элементов главных подгрупп (см. приложение Г). Все они являются металлами и отрицательных степеней окисления не имеют.

**ПРИМЕР 6.** У какого из элементов четвертого периода марганца или брома - сильнее выражены восстановительные свойства? Дайте мотивированный ответ, рассмотрев строение атомов соответствующих элементов.

#### РЕШЕНИЕ



У атома марганца на внешнем энергетическом уровне находятся два электрона, которые легче отдать, чем принимать электроны на свободный *p*-подуровень. Поэтому марганец проявляет только восстановительные свойства и не может образовывать элементарные отрицательные ионы. У атома брома на внешнем энергетическом уровне находятся семь электронов, ему легче принять (до завершения *p*-подуровня) один электрон. Поэтому бром в большей степени будет проявлять свойства окислителя (по сравнению с марганцем).

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дайте понятие о двойственной природе электрона.
2. Что характеризуют квантовые числа? Каково соотношение между ними?
3. Принципы и правила, определяющие последовательность заполнения атомных орбиталей электронами (принцип Паули,

принцип минимальной энергии, правило Гунда, правило Клечковского).

4. Дайте понятие о «проскоке» электрона в атоме.

5. Что представляет собой электронная конфигурация (электронная формула) элемента?

6. Современная формулировка периодического закона и ее отличие от формулировки Д. И. Менделеева.

7. Структура периодической системы элементов (ПСЭ). Дайте понятия о периодах, группах и подгруппах ПСЭ.

8. Дайте понятие о периодичности свойств химических элементов.

9. Что характеризуют энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность? Как изменяются значения этих величин в ПСЭ.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .

2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .

3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

### ЗАДАНИЕ 1

Определите, какой заряд ядра и сколько электронов, протонов, нейтронов в атомах:

1) **(а)** олова,

11) **(л)** бария,

2) **(б)** магния,

12) **(м)** кобальта

- |                         |                          |
|-------------------------|--------------------------|
| 3) <b>(в)</b> брома,    | 13) <b>(н)</b> йода      |
| 4) <b>(г)</b> серебра,  | 14) <b>(о)</b> серебра   |
| 5) <b>(д)</b> цинка,    | 15) <b>(п)</b> германия  |
| 6) <b>(е)</b> никеля,   | 16) <b>(р)</b> индия     |
| 7) <b>(ж)</b> меди,     | 17) <b>(с)</b> молибдена |
| 8) <b>(з)</b> железа,   | 18) <b>(т)</b> селена    |
| 9) <b>(и)</b> марганца, | 19) <b>(у)</b> свинца    |
| 10) <b>(к)</b> хрома,   | 20) <b>(ф)</b> сурьмы    |

### ЗАДАНИЕ 2

Опишите состояние электрона с помощью набора квантовых чисел:

1. **(а)** 5-ый электрон на 4p подуровне
2. **(б)** 2-ый электрон на 3d подуровне
3. **(в)** 9-ый электрон на 4f подуровне
4. **(г)** 1-ый электрон на 6s подуровне
5. **(д)** 8-ой электрон на 5d-подуровне
6. **(е)** 3-ий электрон на 5f подуровне
7. **(ж)** 4-ый электрон на 6p подуровне
8. **(з)** 6-ой электрон на 4d подуровне
9. **(и)** 2-ой электрон на 1s-подуровне
10. **(к)** 7-ой электрон на 5d подуровне
11. **(л)** 12ый электрон на 4f-подуровне
12. **(м)** 2-ой электрон на 5p подуровне
13. **(н)** 10-ый электрон на 5f-подуровне
14. **(о)** 10-ый электрон на 5d подуровне
15. **(п)** 7-ой электрон на 4d подуровне
16. **(р)** 4-ой электрон на 4p подуровне
17. **(с)** 2-ой электрон на 5s подуровне
18. **(т)** 3-ий электрон на 3d подуровне
19. **(у)** 1-ый электрон на 6p подуровне
20. **(ф)** 1-ый электрон на 4d подуровне

### ЗАДАНИЕ 3

➤ 1. Укажите положение элементов в периодической системе Д.И. Менделеева (порядковый номер, номер периода, номер группы, подгруппа);

➤ 2. напишите электронные конфигурации атомов, подчеркните валентные электроны; укажите, к какому электронному семейству относятся данные элементы;

➤ 3. распределите валентные электроны подчеркнутого элемента по квантовым ячейкам в основном и возбужденном, объясните, какие валентности и степени окисления он может проявлять:

1. (а) литий, бром, цирконий;
2. (б) магний, олово, кадмий;
3. (в) натрий, свинец, кобальт;
4. (г) кальций, сурьма, марганец;
5. (д) стронций, йод, титан;
6. (е) рубидий, сера, вольфрам;
7. (ж) цезий, алюминий, ванадий;
8. (з) бериллий, таллий, железо;
9. (и) барий, селен, ртуть;
10. (к) франций, фосфор, никель;
11. (л) калий, хлор, цинк.
12. (м) барий, теллур, технеций.
13. (н) радий, кремний, медь
14. (о) натрий, мышьяк, рений
15. (п) калий, индий, молибден
16. (р) кальций, германий, хром
- 17 (с) рубидий, галлий, тантал
18. (т) бериллий, висмут, ниобий
19. (у) цезий, углерод, рутений
20. (ф) стронций, аргон, платина

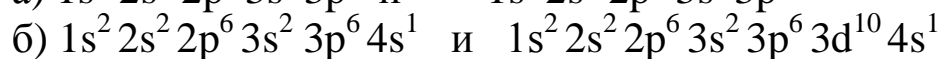
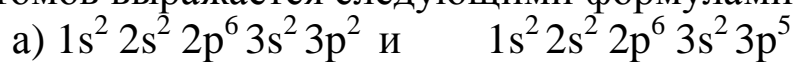
#### ЗАДАНИЕ 4

1. (а) Охарактеризуйте изменение радиусов атомов, энергии ионизации, электроотрицательности в ряду элементов 3-го периода.

2. (б) Укажите взаимосвязь между величиной атомного радиуса и энергией ионизации. Исходя из периодической системы, расставьте следующие элементы в порядке возрастания этих величин: а) Cl, F, I, Br                      б) Li, F, B, C, BeN, O.

3. (в) Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? (используйте приложение Г).

4. (г) Для какого из двух элементов ионизационный потенциал должен быть большей величиной, если электронная структура их атомов выражается следующими формулами:



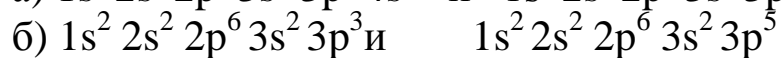
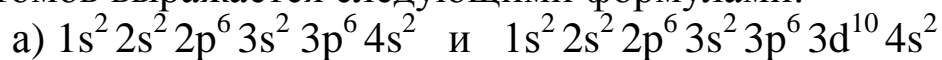
5. (д) Охарактеризуйте изменение радиусов атомов, энергии ионизации, электроотрицательности в ряду элементов главных подгрупп 4-го периода:

6. (е) Укажите взаимосвязь между величиной атомного радиуса и энергией ионизации. Исходя из периодической системы, расставьте следующие элементы в порядке понижения этих величин:

а) O, S, Se, Te б) Na, Cl, S, Al, Mg, P, Si.

7. (ж) Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов главных подгрупп четвертого периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от калия к бромю? (используйте приложение Г).

8. (з) Для какого из двух элементов ионизационный потенциал должен быть большей величиной, если электронная структура их атомов выражается следующими формулами:



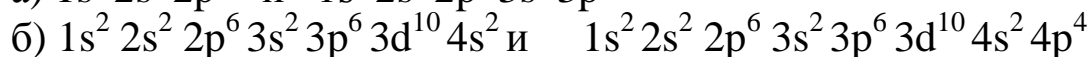
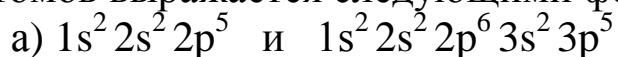
9. (и) Охарактеризуйте изменение радиусов атомов, энергии ионизации, электроотрицательности в ряду элементов главных подгрупп 5-го периода:

10. (к) Укажите взаимосвязь между величиной атомного радиуса и энергией ионизации. Исходя из периодической системы, расставьте следующие элементы в порядке повышения этих величин: а) K, Br, Ca, Se, Ge, As, Ga. б) Li, Na, K, Rb, Cs.

11. (л) Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов второго периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер

этих соединений при переходе от лития к фтору? (используйте приложение Г).

12. (м) Для какого из двух элементов ионизационный потенциал должен быть большей величиной, если электронная структура их атомов выражается следующими формулами:



13. (н) В каждой из приведенных пар выберите: 1) частицу, имеющую больший радиус; 2) частицу, имеющую больший первый потенциал ионизации; 3) частицу с меньшим значением электроотрицательности. Обоснуйте свой ответ, используя строение атомов и ионов, периодичность изменения свойств:

1) Cu – Cu<sup>2+</sup>, P – As; 2) He – Li, Be – B; 3) P – S, Na – K.

14. (о) Условие вариант 13. 1) V<sup>2+</sup> – V<sup>3+</sup>, В – С; 2) V – Nb, Мо – W; 3) Mg – Cl, F – J.

15. (п) Условие вариант 13. 1) S – S<sup>2-</sup>, Zr – Hf; 2) Cl – Br, P – S; 3) Li – O, Ca – Ba.

16. (р) Расставьте указанные элементы в порядке возрастания радиусов атома, первого ионизационного потенциала, электроотрицательности, ответы обоснуйте: Bi, As, N, P, Sb.



17. (с) Условие вариант 16. Si, Sn, C, Pb, Ge.

18. (т) Условие вариант 16. Li, Na, K, Rb, Cs.

19. (у) Условие вариант 16. Na, Cl, S, Al, Mg.

20. (ф) Условие вариант 16. O, S, Se, Te, N.

## Короткопериодный вариант периодической системы

		ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА												 Периодический закон открыт Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ в 1869 году															
I		II		III		IV		V		VI		VII			VIII														
1	Н ВОДОРОД 1,00794											(Н) 4,00260	He ГЕЛИЙ																
2	Li ЛИТИЙ 6,94	Be БЕРИЛЛИЙ 9,01218	5	B БОР 10,81	6	C УГЛЕРОД 12,011	7	N АЗОТ 14,0067	8	O КИСЛОРОД 15,999	9	F ФТОР 18,998403	10	Ne НЕОН 20,17															
3	Na НАТРИЙ 22,98977	Mg МАГНИЙ 24,305	13	Al АЛЮМИНИЙ 26,98154	14	Si КРЕМНИЙ 28,085	15	P ФОСФОР 30,97376	16	S СЕРА 32,06	17	Cl ХЛОР 35,453	18	Ar АРГОН 39,94															
4	K КАЛИЙ 39,098	Ca КАЛЬЦИЙ 40,08	21	Sc СКАНДИЙ 44,9558	22	Ti ТИТАН 47,88	23	V ВАНАДИЙ 50,9415	24	Cr ХРОМ 51,996	25	Mn МАРГАНЕЦ 54,9380	26	Fe ЖЕЛЕЗО 55,84	27	Co КОБАЛЬТ 58,9332	28	Ni НИКЕЛЬ 58,70											
	29	Cu МЕДЬ 63,54	30	Zn ЦИНК 65,38	31	Ga ГАЛЛИЙ 69,72	32	Ge ГЕРМАНИЙ 72,5	33	As МЫШЬЯК 74,9216	34	Se СЕЛЕН 78,5	35	Br БРОМ 79,904	36	Kr КРИПТОН 83,80													
5	Rb РУБИДИЙ 85,467	Sr СТРОНЦИЙ 87,62	39	Y ИТРИЙ 88,9058	40	Zr ЦИРКОНИЙ 91,22	41	Nb НИОБИЙ 92,9064	42	Mo МОЛИБДЕН 95,94	43	Tc ТЕХНЕЦИЙ 98,9062	44	Ru РУТЕНИЙ 101,0	45	Rh РОДИЙ 102,9055	46	Pd ПАЛЛАДИЙ 106,4											
	47	Ag СЕРЕБРО 107,8682	48	Cd КАДМИЙ 112,41	49	In ИНДИЙ 114,82	50	Sn ОЛОВО 118,6	51	Sb СУРЬМА 121,7	52	Te ТЕЛЛУР 127,6	53	I ИОД 126,9045	54	Xe КСЕНОН 131,30													
6	Cs ЦЕЗИЙ 132,9054	Ba БАРИЙ 137,33	56	La <sup>57</sup> -Lu <sup>71</sup> *	72	Hf ГАФИЙ 178,4	73	Ta ТАНТАЛ 180,947	74	W ВОЛЬФРАМ 183,8	75	Re РЕНИЙ 186,207	76	Os ОСМИЙ 190,2	77	Ir ИРИДИЙ 192,2	78	Pt ПЛАТИНА 195,0											
	79	Au ЗОЛОТО 196,9665	80	Hg РТУТЬ 200,5	81	Tl ТАЛЛИЙ 204,3	82	Pb СВИНЕЦ 207,2	83	Bi ВИСМУТ 208,9804	84	Po ПОЛОНИЙ [209]	85	At АСТАТ [210]	86	Rn РАДОН [222]	Обозначение элемента Атомный номер												
7	Fr ФРАНЦИЙ [223]	Ra РАДИЙ 226,0254	88	Ac <sup>89</sup> (Lr <sup>103</sup> ) **	104	Ku КУРЧАТОВИЙ [261]	105	Ns НИЛЬСБОРИЙ [261]	— s-элементы — p-элементы — d-элементы — f-элементы		Атомные массы приведены по Международной таблице 1981 года. Точность последней значащей цифры: ±1 или ±3, если она выделена мелким шрифтом. В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов.		 Li ЛИТИЙ 3 6,94 Атомная масса																
* лантаноиды																													
57	La ЛАНТАН 138,905	58	Ce ЦЕРИЙ 140,12	59	Pr ПРАЗЕОДИЙ 140,9077	60	Nd НЕОДИМ 144,2	61	Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62	Sm САМАРИЙ 150,4	63	Eu ЕВРОПИЙ 151,96	64	Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65	Tb ТЕРБИЙ 158,9254	66	Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5	67	Ho ГОЛЬМИЙ 164,9304	68	Er ЭРБИЙ 167,2	69	Tm ТУЛЛИЙ 168,9342	70	Yb ИТТЕРБИЙ 173,0	71	Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,967
** актиноиды																													
89	Ac АКТИНИЙ [227]	90	Th ТОРИЙ 232,0381	91	Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,0359	92	U УРАН 238,02	93	Np НЕПУТНИЙ 237,0482	94	Pu ПУТОНИЙ [244]	95	Am АМЕРИЦИЙ [243]	96	Cm КУРИЙ [247]	97	Bk БЕРКЛИЙ [247]	98	Cf КАЛИФОРНИЙ [251]	99	Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [254]	100	Fm ФЕРМИЙ [257]	101	Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	102	(No) (НОБЕЛИЙ) [259]	103	(Lr) (ЛОУРЕНСИЙ) [260]



Длиннопериодный вариант периодической системы

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
1	IA 1,00794 <b>1</b> H ВОДОРОД 1s																	VIIIA 4,002602 <b>2</b> He ГЕЛИЙ 1s						
2	IIA 6,941 <b>3</b> Li ЛИТИЙ 1s <sup>2</sup> 2s	IIA 9,012182 <b>4</b> Be БЕРИЛЛИЙ 1s <sup>2</sup> 2s																	IIIA 10,811 <b>5</b> B БОР 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p	IVA 12,0107 <b>6</b> C УГЛЕРОД 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p	V 14,00674 <b>7</b> N АЗОТ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p	VIA 15,9994 <b>8</b> O КИСЛОРОД 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p	VIIA 18,9984032 <b>9</b> F ФТОР 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p	VIIIA 20,1797 <b>10</b> Ne НЕОН 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p
3	IIA 22,98970 <b>11</b> Na НАТРИЙ [Ne]3s	IIA 24,3050 <b>12</b> Mg МАГНИЙ [Ne]3s																	IIIA 26,981538 <b>13</b> Al АЛЮМИНИЙ [Ne]3s <sup>2</sup> 3p	IVA 28,0855 <b>14</b> Si КРЕМНИЙ [Ne]3s <sup>2</sup> 3p	V 30,973761 <b>15</b> P ФОСФОР [Ne]3s <sup>2</sup> 3p	VIA 32,066 <b>16</b> S СЕРА [Ne]3s <sup>2</sup> 3p	VIIA 35,4527 <b>17</b> Cl ХЛОР [Ne]3s <sup>2</sup> 3p	VIIIA 39,948 <b>18</b> Ar АРГОН [Ne]3s <sup>2</sup> 3p
4	IIIB 39,0983 <b>19</b> K КАЛИЙ [Ar]4s	IIA 40,078 <b>20</b> Ca КАЛЬЦИЙ [Ar]4s	IIIB 44,955910 <b>21</b> Sc СКАНДИЙ [Ar]3d <sup>1</sup> 4s	IVB 47,867 <b>22</b> Ti ТИТАН [Ar]3d <sup>2</sup> 4s	VB 50,9415 <b>23</b> V ВАНАДИЙ [Ar]3d <sup>3</sup> 4s	VIB 51,9961 <b>24</b> Cr ХРОМ [Ar]3d <sup>5</sup> 4s	VIB 55,845 <b>25</b> Mn МАРГАНЕЦ [Ar]3d <sup>5</sup> 4s	VIB 55,845 <b>26</b> Fe ЖЕЛЕЗО [Ar]3d <sup>6</sup> 4s	VIB 58,93320 <b>27</b> Co КОБАЛЬТ [Ar]3d <sup>7</sup> 4s	VIB 58,6934 <b>28</b> Ni НИКЕЛЬ [Ar]3d <sup>8</sup> 4s	IB 63,546 <b>29</b> Cu МЕДЬ [Ar]3d <sup>10</sup> 4s	IIB 65,39 <b>30</b> Zn ЦИНК [Ar]3d <sup>10</sup> 4s	IIIB 69,723 <b>31</b> Ga ГАЛЛИЙ [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p	IIIB 72,61 <b>32</b> Ge ГЕРМАНИЙ [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p	V 74,92160 <b>33</b> As АРСЕН [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p	VIA 78,96 <b>34</b> Se СЕЛЕН [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p	VIIA 79,904 <b>35</b> Br БРОМ [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p	VIIIA 83,80 <b>36</b> Kr КРИПТОН [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p						
5	IIIB 85,4678 <b>37</b> Rb РУБИДИЙ [Kr]5s	IIA 87,62 <b>38</b> Sr СТРОНЦИЙ [Kr]5s	IIIB 88,90585 <b>39</b> Y ИТРИЙ [Kr]4d <sup>1</sup> 5s	IVB 91,224 <b>40</b> Zr ЦРКОНИЙ [Kr]4d <sup>2</sup> 5s	VB 92,90638 <b>41</b> Nb НИОБИЙ [Kr]4d <sup>4</sup> 5s	VIB 95,94 <b>42</b> Mo МОЛИБДЕН [Kr]4d <sup>5</sup> 5s	VIB [98] <b>43</b> Tc ТЕХНЕЦИЙ [Kr]4d <sup>5</sup> 5s	VIB 101,07 <b>44</b> Ru РУТЕНИЙ [Kr]4d <sup>6</sup> 5s	VIB 102,90550 <b>45</b> Rh РОДИЙ [Kr]4d <sup>7</sup> 5s	IB 106,42 <b>46</b> Pd ПАЛЛАДИЙ [Kr]4d <sup>10</sup> 5s	IB 107,8682 <b>47</b> Ag СЕРЕБРО [Kr]4d <sup>10</sup> 5s	IIB 112,411 <b>48</b> Cd КАДМИЙ [Kr]4d <sup>10</sup> 5s	IIIB 114,818 <b>49</b> In ИНДИЙ [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> 5p	IIIB 118,710 <b>50</b> Sn ОЛОВО [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p	V 121,760 <b>51</b> Sb СУРЬМА [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p	VIA 127,60 <b>52</b> Te ТЕЛЛУР [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p	VIIA 126,90447 <b>53</b> I ИОД [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p	VIIIA 131,29 <b>54</b> Xe КСЕНОН [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p						
6	IIIB 132,90545 <b>55</b> Cs ЦЕЗИЙ [Xe]6s	IIA 137,327 <b>56</b> Ba БАРИЙ [Xe]6s	IIIB 138,9055 <b>57</b> La ЛАНТАН [Xe]5d <sup>1</sup> 6s	IVB 178,49 <b>72</b> Hf ГАФСНИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s	VB 180,9479 <b>73</b> Ta ТАПАЛ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s	VIB 183,84 <b>74</b> W ВОЛЬФРАМ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s	VIB 186,207 <b>75</b> Re РЕЙНИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s	VIB 190,23 <b>76</b> Os ОСМИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s	VIB 192,227 <b>77</b> Ir ИРИДИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s	IB 195,078 <b>78</b> Pt ПЛАТИНА [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s	IB 196,96655 <b>79</b> Au ЗОЛОТО [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s	IIB 200,59 <b>80</b> Hg РУТУТЬ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s	IIIB 204,3833 <b>81</b> Tl ТАЛЛИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> 6p	IIIB 207,2 <b>82</b> Pb СВИНЕЦ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p	V 208,98038 <b>83</b> Bi ВИСМУТ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p	VIA [209] <b>84</b> Po ПОЛОНИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p	VIIA [210] <b>85</b> At АСТАТ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p	VIIIA [222] <b>86</b> Rn РАДОН [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p						
7	IIIB [223] <b>87</b> Fr ФРАНЦИЙ [Rn]7s	IIA [226] <b>88</b> Ra РАДИЙ [Rn]7s	IIIB [227] <b>89</b> Ac АКТИНИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	IVB [281] <b>104</b> Rf РЕЗЕРФОРДИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> 7s	VB [262] <b>105</b> Db ДУБИНИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup> 7s	VIB [263] <b>106</b> Sg СИБОРГИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup> 7s	VIB [264] <b>107</b> Bh БОРИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup> 7s	VIB [265] <b>108</b> Hs ХАССИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup> 7s	VIB [268] <b>109</b> Mt МЕЙТНЕРИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup> 7s	IB [269] <b>110</b> Ds ДАРМШТАДТИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup> 7s	IB [272] <b>111</b> Rg РЕНТЕНИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s	IIB [277] <b>112</b> Cn ХОПЕРНИКИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s	IIIB [282] <b>113</b> Uut [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup> 7s <sup>1</sup> 7p	IIIB [285] <b>114</b> Uuq [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p	V [288] <b>115</b> Uup [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p	VIA [289] <b>116</b> Uuh [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p	VIIA [293] <b>117</b> Uus УНИУНСЕПТИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p	VIIIA [293] <b>118</b> Uuo [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p						
			<b>Лантаниды</b>																					
			140,116 <b>58</b> Ce ЦЕРИЙ [Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s	140,90765 <b>59</b> Pr ПРАЗОДИЙ [Xe]4f <sup>3</sup> 6s	144,24 <b>60</b> Nd НЕОДИМ [Xe]4f <sup>4</sup> 6s	[145] <b>61</b> Pm ПРОМЕТИЙ [Xe]4f <sup>5</sup> 6s	150,36 <b>62</b> Sm САМАРИЙ [Xe]4f <sup>6</sup> 6s	151,964 <b>63</b> Eu ЕВРОПИЙ [Xe]4f <sup>7</sup> 6s	157,25 <b>64</b> Gd ГАДОЛИНИЙ [Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s	158,92534 <b>65</b> Tb ТЕРБИЙ [Xe]4f <sup>9</sup> 6s	162,50 <b>66</b> Dy ДИСПРОЗИЙ [Xe]4f <sup>10</sup> 6s	164,93032 <b>67</b> Ho ГОЛЬМИЙ [Xe]4f <sup>11</sup> 6s	167,26 <b>68</b> Er ЭРБИЙ [Xe]4f <sup>12</sup> 6s	168,93421 <b>69</b> Tm ТУЛЬИЙ [Xe]4f <sup>13</sup> 6s	173,04 <b>70</b> Yb ИТТЕРБИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 6s	174,967 <b>71</b> Lu ЛУЦЕТИЙ [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s								
			<b>Актиниды</b>																					
			232,0381 <b>90</b> Th ТОРИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> 7s	231,0359 <b>91</b> Pa ПРОАКТИНИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	238,0289 <b>92</b> U УРАН [Rn]5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[237] <b>93</b> Np НЕПТУНИЙ [Rn]5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[244] <b>94</b> Pu ПЛУТОНИЙ [Rn]5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[244] <b>95</b> Am АМЕРИЦИЙ [Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[247] <b>96</b> Cm КУРИЙ [Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[247] <b>97</b> Bk БЕРКЛИЙ [Rn]5f <sup>9</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[251] <b>98</b> Cf КАЛИФОРНИЙ [Rn]5f <sup>10</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[252] <b>99</b> Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [Rn]5f <sup>11</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[257] <b>100</b> Fm ФЕРМИЙ [Rn]5f <sup>12</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[258] <b>101</b> Md МЕНДЕЛЕВИЙ [Rn]5f <sup>13</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[259] <b>102</b> No НОБЕЛИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s	[260] <b>103</b> Lr ЛОУРЕНСИЙ [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s www.oz.by								



## Приложение В

### Значения электроотрицательности элементов (по Поллингу)

<b>H</b> 2,1																
<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,5											<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,0	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,0
<b>Na</b> 0,9	<b>Mg</b> 1,2											<b>Al</b> 1,5	<b>Si</b> 1,8	<b>P</b> 2,1	<b>S</b> 2,5	<b>Cl</b> 3,0
<b>K</b> 0,8	<b>Ca</b> 1,0	<b>Sc</b> 1,3	<b>Ti</b> 1,5	<b>V</b> 1,6	<b>Cr</b> 1,6	<b>Mn</b> 1,5	<b>Fe</b> 1,8	<b>Co</b> 1,9	<b>Ni</b> 1,9	<b>Cu</b> 1,9	<b>Zn</b> 1,6	<b>Ga</b> 1,6	<b>Ge</b> 1,8	<b>As</b> 2,0	<b>Se</b> 2,4	<b>Br</b> 2,8
<b>Rb</b> 0,8	<b>Sr</b> 1,0	<b>Y</b> 1,2	<b>Zr</b> 1,4	<b>Nb</b> 1,6	<b>Mo</b> 1,8	<b>Tc</b> 1,9	<b>Ru</b> 2,2	<b>Rh</b> 2,2	<b>Pd</b> 2,2	<b>Ag</b> 1,9	<b>Cd</b> 1,7	<b>In</b> 1,7	<b>Sn</b> 1,8	<b>Sb</b> 1,9	<b>Te</b> 2,1	<b>I</b> 2,5
<b>Cs</b> 0,7	<b>Ba</b> 0,9	<b>La</b> 1,0	<b>Hf</b> 1,3	<b>Ta</b> 1,5	<b>W</b> 1,7	<b>Re</b> 1,9	<b>Os</b> 2,2	<b>Ir</b> 2,2	<b>Pt</b> 2,2	<b>Au</b> 2,4	<b>Hg</b> 1,9	<b>Tl</b> 1,8	<b>Pb</b> 1,9	<b>Bi</b> 1,9	<b>Po</b> 2,0	<b>At</b> 2,2

**Закономерности изменения свойств атомов элементов, простых веществ и соединений в пределах главных подгрупп и периодов периодической системы**

Формы существования химического элемента и их свойства		Изменения свойств	
		В главных подгруппах с ростом порядкового номера	В периодах с ростом порядкового номера
АТОМЫ	Заряд ядра	Возрастает	Возрастает
	Число энергетических уровней	Возрастает	Не изменяется и равно номеру периода
	Число электронов на внешнем уровне	Не изменяется и равно номеру группы	Возрастает
	Радиус атома	Возрастает	Уменьшается
	Восстановительные свойства	Возрастают	Убывают
	Окислительные свойства	Убывают	Возрастают
	Высшая положительная степень окисления	Постоянная и равна номеру группы ( $N$ )	Растёт от + 1 до + 7
	Низшая степень окисления	Не изменяется и равна ( $8 - N$ )	Растёт от - 4 до - 1
ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА	Металлические свойства	Усиливаются	Убывают
	Неметаллические свойства	Ослабевают	Усиливаются
СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	Характер химических свойств	Усиление основных свойств и ослабление кислотных свойств	Усечение кислотных свойств и ослабление основных

# МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по учебной работе  
О.Г. Локтионова  
« 09 » \_\_\_\_\_ 2021 г.



## ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Методические указания для самостоятельной работы студентов  
специальности 23.05.01

Курск - 2021

УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат педагогических наук *С.Д. Пожидаева*

**Основы химической термодинамики:** Методические указания для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 30с. – Библиогр.: с. 21.

Содержат методические материалы по энергетическим эффектам химическим процессов. Содержат теоретический материал по основным вопросам химической термодинамики, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания. Приводятся разобранные примеры заданий.

Методические указания могут быть использованы студентами для самостоятельной работы.

Методические указания предназначены для студентов специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60\*84 1/16.  
Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.  
Юго-Западный государственный университет.  
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение .....	4
1. Основные понятия термодинамики .....	4
2. Первый закон термодинамики .....	7
3. Энтальпия и тепловые эффекты реакций .....	8
4. Термохимические уравнения .....	9
5. Термохимические расчеты .....	10
6. Энтропия и ее изменение при химических реакциях .....	14
7. Химический потенциал и направленность химических реакций .....	17
Вопросы для самопроверки .....	20
Список рекомендуемой литературы .....	21
Индивидуальные задания .....	21
Приложение .....	29

## Введение

Данные методические указания предназначены для самостоятельного изучения материала по теме «Основы химической термодинамики» студентами специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Основы химической термодинамики». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения. Приводится список рекомендуемой литературы.

Цель методических указаний - ознакомить студентов с основными термодинамическими функциями, правилами их расчета. Показано как на основании рассчитанных термодинамических функций определяют возможность протекания процессов в определенных условиях. Методические указания помогут студентам проводить термохимические расчет.

Материал обучающей программы разбит на 7 разделов, приведен разбор типовых примеров, варианты индивидуальных заданий.

### 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Все химические процессы сопровождаются энергетическими эффектами, т.е. выделением или поглощением энергии в том или ином виде. Так, в гальванических элементах получается электрическая энергия, которая поглощается при электролизе. Световая энергия выделяется при свечении фосфора (хемилюминисценция), а поглощение световой энергии происходит при разложении солей серебра в фотоматериалах. Механическая энергия выделяется при взрывах, но и взрывы происходят за счет механического воздействия на вещество.

Изучением энергетических эффектов химических реакций занимается *термохимия*. Термохимия – это раздел термодинамики, изучающий энергетические эффекты различных химических процессов, направление и пределы их самопроизвольного протекания.

Термодинамической системой называют любой объект природы, состоящий из достаточно большого числа структурных единиц (молекул) и отделенный от других объектов реальной или воображаемой границей раздела. Объекты природы, не входящие в систему, называются *средой*. Системой может быть раствор в колбе, смесь газов определенного (возможно, мысленно выделенного) объема, ткань в красильной ванне, кусок металла и т.д.

Различают *гомогенные* и *гетерогенные системы*. Гомогенные системы состоят из одной фазы (истинный раствор, смесь газов); состав, структура и свойства системы одинаковы во всех микроучастках.

Фаза – часть системы, однородная во всех точках по химическому составу и свойствам, и отделенная от других фаз поверхностью раздела.

Гетерогенные системы состоят из нескольких фаз. Например, оксид кальция, хранящийся на воздухе, - четырехфазная система: кристаллы  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$  и газовая фаза – смесь воздуха,  $CO_2$  и  $H_2O$ . Системы, в состав которых входят вещества или частицы, способные к химическому взаимодействию, называются *химическими*.

Химические системы характеризуются определенными параметрами, которые называются термодинамическими параметрами. К ним относятся температура  $T$ , давление  $P$ , объем  $V$ , масса  $m$  и концентрация  $C$ .

По характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой системы делятся на 3 типа: *изолированные, закрытые и открытые* (рис. 1).

Изолированная система – это система, не обменивающаяся с внешней средой ни веществом, ни энергией.

Закрытая система не обменивается со средой веществом, но может обмениваться энергией.

Открытая система может обмениваться со средой как веществом, так и энергией.

Одним из важнейших понятий является *состояние системы*.

Под состоянием системы понимают совокупность свойств системы, позволяющих определить систему с точки зрения термодинамики.



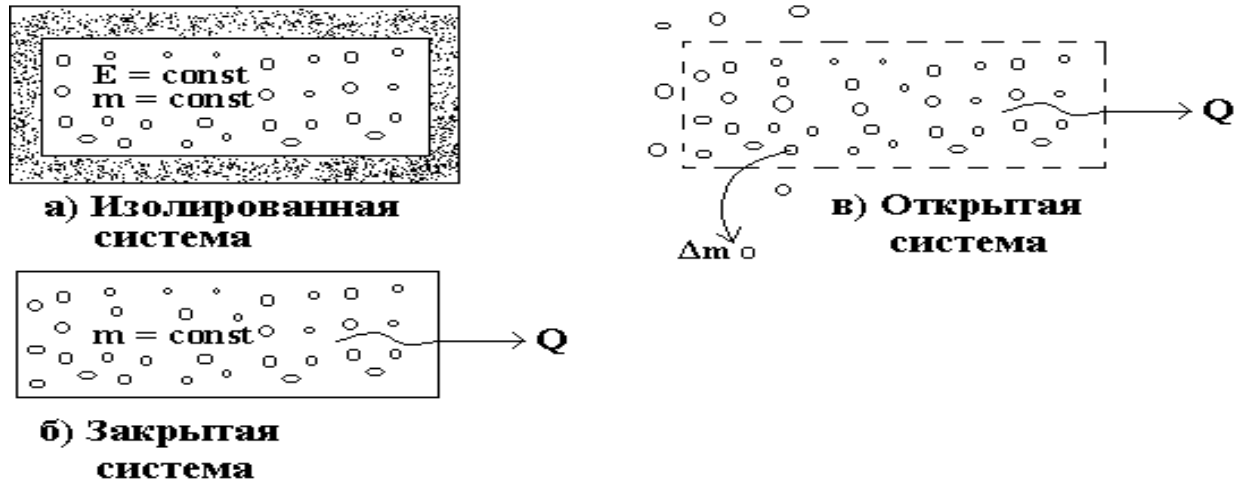


Рисунок 1. Различные типы термодинамических систем

Переход системы из одного состояния в другое называется *процессом*. При этом могут изменяться все параметры системы, либо только некоторые. Если процессы перехода системы происходят при постоянстве каких-то параметров системы, то они называются:

- а) изобарический ( $P = \text{const}$ ),
- б) изотермический ( $T = \text{const}$ ),
- в) изохорический ( $V = \text{const}$ ),
- г) изобарно-изотермический ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) и т.д.

Термодинамика изучает возможности самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов.

Термодинамические параметры, не поддающиеся непосредственным измерениям, называются *функциями состояния*. Функции состояния не зависят от пути перехода системы в данное состояние. Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния. При рассмотрении данного вопроса нас будут интересовать следующие функции состояния: внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$  и химический потенциал (энергия Гиббса)  $G$ .

Каждая система – вещество или совокупность веществ – обладает запасом внутренней энергии  $U$ , которая складывается из энергии поступательного, колебательного и вращательного движения входящих в ее состав молекул, энергии движения электронов и ядер в атомах, энергии нуклонов, т.е. из энергии всех видов

движения частиц, имеющих в системе. Только кинетическая и потенциальная энергии системы в целом не являются компонентами ее внутренней энергии. Внутренняя энергия зависит как от вида и количества взятого вещества, так и от условий его существования. Абсолютное значение внутренней энергии  $U$  вещества неизвестно, т.к. нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Можно определить изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

где  $\Delta U$  – изменение энергии при переходе из начального состояния  $U_1$  в конечное  $U_2$ . Если  $U_2 > U_1$ , то  $\Delta U > 0$ ; если  $U_2 < U_1$ , то  $\Delta U < 0$ .

## 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью *работы и теплоты*, так как система может обмениваться с внешней средой веществом и ли энергией в форме теплоты  $Q$  и работы  $A$ . Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает *первый закон термодинамики*:

Теплота, подводимая к системе расходуется на приращение внутренней энергии и на работу системы над окружающей средой.

$$Q = \Delta U + A$$

Исходя из наблюдений за обменом веществом и энергией в организме человека, немецкий врач Ю. Майер впервые сформулировал первый закон термодинамики (1840 г) по отношению к биологическим системам. В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии.

Российский ученый Г.Гесс (1840 г) применил этот закон к химическим реакциям. Окончательным подтверждением стали экспериментальные работы английского физика Д.Джоуля (1850 г).

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии, который относится к числу фундамен-

тальных законов природы. Его справедливость доказана многовековым опытом человечества.

В первом законе термодинамики под работой  $A$  подразумевают сумму всех видов работы против сил, действующих на систему со стороны внешней среды. Это может быть работа против сил внешнего электрического поля, против сил гравитационного поля и другие виды работы. При химических реакциях наиболее характерна работа  $A$  расширения ( $\Delta V$ ) против внешнего давления  $P$ .  
 $A = P \cdot \Delta V$

### 3. ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ

Так как большинство химических реакций проходят при постоянном давлении, то для теплоты реакции ( $Q_P$ ) изобарно-изотермического процесса ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) имеют место соотношения:

$$Q_P = \Delta U + P \cdot \Delta V;$$

$$Q_P = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1);$$

$$Q_P = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1);$$

Сумму  $U + P \cdot V$  обозначим через  $H$ , тогда:  $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$ ;

Выражение  $U + P \cdot V$  представляет собой термодинамическую функцию, которую называют *энтальпией*  $H$ .

*Энтальпия – это энергосодержание системы, включающее внутреннюю энергию и работу против внешних сил.* Как и внутренняя энергия, энтальпия является функцией состояния, ее изменение ( $\Delta H$ ) определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода.

В изобарно-изотермическом процессе теплота реакции равна изменению энтальпии системы:  $Q_P = \Delta H$ .

Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ), при котором  $\Delta V = 0$ , равна изменению внутренней энергии системы:  $Q_V = \Delta U$ .

Теплоты химических процессов, протекающих при  $P, T = \text{const}$  и  $V, T = \text{const}$ , называются *тепловыми эффектами*. В термодинамике тепловые эффекты называют энтальпией реакции и обозначают  $\Delta H$ .

Химические реакции, при которых происходит уменьшение энтальпии системы ( $\Delta H < 0$ ) и во внешнюю среду выделяется теплота, называются *экзотермическими*.

Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ( $\Delta H > 0$ ) и система поглощает теплоту  $Q$  извне, называются *эндотермическими*.

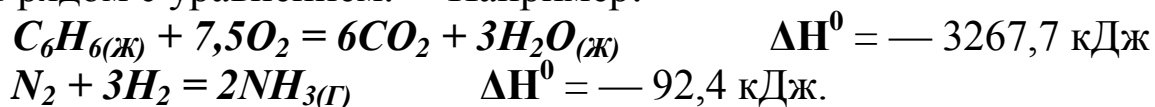
#### 4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Для того, чтобы сравнивать энергетические эффекты различных процессов, тепловые эффекты определяют при *стандартных условиях*. За стандартные принимают давление 100 кПа (1 бар), температуру 25<sup>0</sup>С (298 К), концентрацию — 1 моль/л. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то тепловой эффект химической реакции называется *стандартной энтальпией системы* и обозначается  $\Delta H^0_{298}$  или  $\Delta H^0$ .

Уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта называют *термохимическими уравнениями*.

В термохимических уравнениях указывают фазовое состояние и полиморфную модификацию реагирующих и образующихся веществ: г -газовое, ж - жидкое, к -кристаллическое, т - твердое, р - растворенное и др. Если агрегатные состояния веществ для условий реакции очевидны, например,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  - газы,  $Al_2O_3$ ,  $CaCO_3$  - твердые вещества и т.д. при 298 К, то их могут не указывать.

Термохимическое уравнение включает в себя тепловой эффект реакции  $\Delta H$ , который в современной терминологии записывают рядом с уравнением. Например:



С термохимическими уравнениями можно оперировать, как и с алгебраическими уравнениями (складывать, вычитать друг из друга, умножать на постоянную величину и т.д.).

Термохимические уравнения часто (но не всегда) приводятся для одного моля рассматриваемого вещества (получаемого или расходуемого). При этом другие участники процесса могут входить в уравнение с дробными коэффициентами. Это допускается, так как термохимические уравнения оперируют не с молекулами, а с молями веществ.

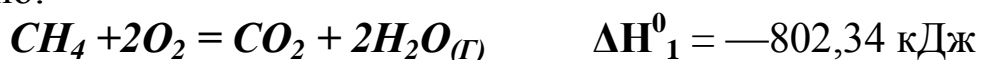
## 5. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Тепловые эффекты химических реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термодимических расчетов.

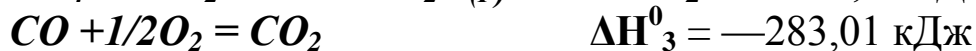
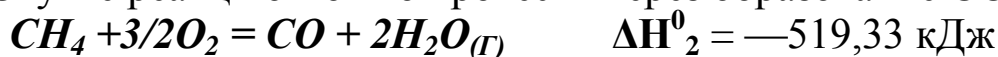
В основе термодимических расчетов лежит закон Гесса (1841г.):

*Тепловой эффект реакции не зависит от пути, по которому протекает реакция (т.е. от числа промежуточных стадий), а определяется начальным и конечным состоянием системы.*

Например, реакция горения метана может протекать по уравнению:



Эту же реакцию можно провести через образование СО:



При этом оказывается, что  $\Delta\text{H}^0_1 = \Delta\text{H}^0_2 + \Delta\text{H}^0_3$ . Следовательно, тепловой эффект реакции, протекающей по двум путям, одинаков. Закон Гесса хорошо иллюстрируется с помощью энтальпийных диаграмм (рис.2).

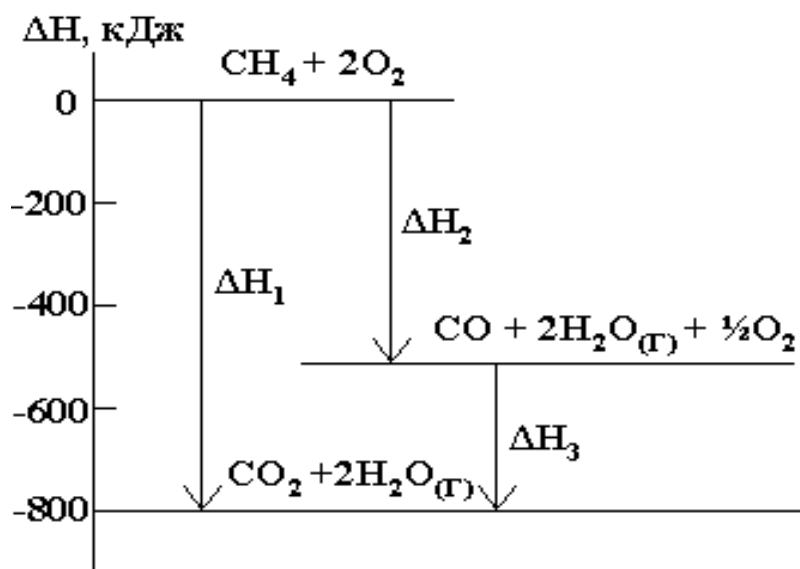


Рисунок 2. Энтальпийная диаграмма сгорания метана

Из закона Гесса вытекает ряд **следствий**:

1. Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком.

2. Если в результате ряда последовательных химических реакций система приходит в состояние, полностью совпадающее с

исходным, то сумма тепловых эффектов этих реакций равна нулю ( $\Delta H = 0$ ). Процессы, в которых система после последовательных превращений возвращается в исходное состояние, называются круговыми процессами или *циклами*. Метод циклов широко используется в термодинамических расчетах.

3. Энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Здесь встречаемся с понятием "*энтальпия образования*".

Энтальпией (теплотой) образования химического соединения называется тепловой эффект реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т.е. 25°C (298 К) и 100 кПа. Стандартные энтальпии образования химических веществ обозначаются  $\Delta H_{298}^0$  (или  $\Delta H^0$ ), измеряются в кДж/моль и приводятся в справочниках. Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю.

В таком случае следствие из закона Гесса для теплового эффекта химической реакции ( $\Delta H_{(X.P.)}$ ) имеет вид:

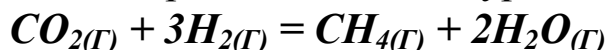
$$\Delta H_{(X.P.)} = \sum \Delta H^0_{\text{ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ}} - \sum \Delta H^0_{\text{ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ}}$$

Используя закон Гесса, можно рассчитывать энергию химической связи, энергию кристаллических решеток, теплоты сгорания топлив, калорийность пищи и т.д.

Наиболее распространенные расчеты – вычисление тепловых эффектов (энтальпий) реакций, что необходимо для технологических и научных целей.

**Пример 1.** Напишите термодинамическое уравнение реакции между  $CO_{2(g)}$  и водородом, в результате которой образуются  $CH_{4(g)}$  и  $H_2O_{(г)}$ , вычислив ее тепловой эффект на основе данных, приведенных в приложении. Сколько теплоты выделится в этой реакции при получении 67,2 л метана в пересчете на стандартные условия?

*Решение.* Составляем и уравниваем химическую часть требующегося термохимического уравнения:



Находим в справочнике (приложение) стандартные теплоты образования соединений, участвующих в процессе:

$$\Delta\text{H}^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,51 \text{ кДж/моль}; \Delta\text{H}^0(\text{CH}_{4(\text{г})}) = -74,85 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta\text{H}^0(\text{H}_{2(\text{г})}) = 0 \text{ кДж/моль}; \Delta\text{H}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -241,83 \text{ кДж/моль}$$

Обратите внимание, что теплота образования водорода, как и всех простых веществ в их устойчивом при данных условиях состоянии, равна нулю. Рассчитываем тепловой эффект реакции по следствию из закона Гесса:

$$\Delta\text{H}_{(\text{х.р.})} = \sum \Delta\text{H}^0(\text{прод.}) - \sum \Delta\text{H}^0(\text{исх.})$$

$$\Delta\text{H}_{(\text{х.р.})} = \Delta\text{H}^0(\text{CH}_{4(\text{г})}) + 2 \cdot \Delta\text{H}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - \Delta\text{H}^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) - 3 \cdot \Delta\text{H}^0(\text{H}_{2(\text{г})}).$$

$$\Delta\text{H}_{(\text{х.р.})} = -74,85 + 2(-241,83) - (-393,51) - 3 \cdot 0 = -165,00 \text{ кДж/моль.}$$

Термохимическое уравнение имеет вид:



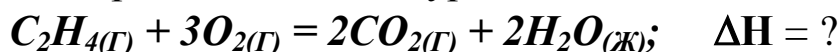
Согласно этому термохимическому уравнению, 165,00 кДж теплоты выделится при получении 1 моль, т.е. 22,4 л метана. Количество теплоты, выделившейся при получении 67,2 л метана, находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 22,4 \text{ л} \quad \text{—} \quad 165,00 \text{ кДж} \\ 67,2 \text{ л} \quad \text{—} \quad Q \text{ кДж} \end{array}$$

$$Q = \frac{67,2 \cdot 165,0}{22,4} = 495,0 \text{ кДж}$$

**Пример 2.** При сгорании 1 л этилена  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$  (стандартные условия) с образованием газообразного оксида углерода (IV) и жидкой воды выделяется 63,00 кДж теплоты. Рассчитайте по этим данным мольную энтальпию горения этилена и запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите энтальпию образования  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$  и сравните полученное значение с литературными данными (приложение).

*Решение.* Составляем и уравниваем химическую часть требующегося термохимического уравнения:



Создаваемое термохимическое уравнение описывает горение 1 моль, т.е. 22,4 л этилена. Необходимую для него мольную теплоту горения этилена находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ л} \quad \text{---} \quad 63,00 \text{ кДж} \\ 22,4 \text{ л} \quad \text{---} \quad Q \text{ кДж} \end{array}$$

$$Q = \frac{22,4 \cdot 63,0}{1} = 1410,96 \text{ кДж}$$

$\Delta H = -Q$ , термохимическое уравнение горения этилена имеет вид:  $C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(ж)}$ ;  $\Delta H = -1410,96 \text{ кДж}$ .

Для расчета энтальпии образования  $C_2H_{4(g)}$  привлекаем следствие из закона Гесса:  $\Delta H_{(х.р.)} = \sum \Delta H^0(\text{прод.}) - \sum \Delta H^0(\text{исх.})$ .

Используем найденную нами энтальпию горения этилена и приведенные в приложении энтальпии образования всех (кроме этилена) участников процесса.

$$-1410,96 = 2 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-285,84) - \Delta H^0(C_2H_{4(g)}) - 3 \cdot 0$$

Отсюда,  $\Delta H^0(C_2H_{4(g)}) = 52,26 \text{ кДж/моль}$ . Это совпадает со значением, приведенным в приложении, что и доказывает правильность вычислений.

**Пример 3.** Напишите термохимическое уравнение образования метана из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



Сравните полученное значение с табличными данными (см. приложение).

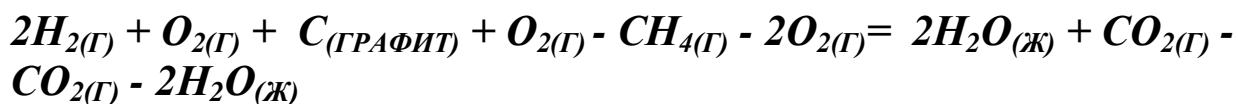
*Решение.* Составляем и уравниваем химическую часть требующегося термохимического уравнения:



С термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Мы должны в результате алгебраических действий с уравнениями 1, 2 и 3 получить уравнение 4. Для этого следует уравнение 3 умножить на 2, результат сложить с уравнением 2 и вычесть уравнение 1:

$$\Delta H^0(CH_{4(g)}) = 2\Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1$$





$$\Delta\text{H}^0(\text{CH}_{4(\text{Г})}) = 2(-285,84) + (-393,51) - (-890,31) = -74,88 \text{ кДж}$$

Это совпадает со значением, приведенным в приложении, что доказывает правильность вычислений.

## 6. ЭНТРОПИЯ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Чтобы определить, протекает ли химическая реакция самопроизвольно, необходимо знать движущие силы самопроизвольных процессов.

Одной из движущих сил химической реакции является уменьшение энтальпии системы, т.е. экзотермический тепловой эффект реакции. Опыт показывает, что большинство самопроизвольных процессов являются экзотермическими, т.е. сопровождаются выделением теплоты ( $\Delta\text{H} < 0$ ). Однако известны и такие процессы, у которых  $\Delta\text{H} > 0$ , т.е. эндотермические, которые, тем не менее, протекают самопроизвольно, например, растворение некоторых солей ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и др.) в воде.

Следовательно, имеется и другая движущая сила самопроизвольных процессов, не связанная с энтальпией. Это стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотическому движению, а системы — к переходу из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

Тенденцию к неупорядоченности характеризует величина, которую называют *энтропия*. Итак, *энтропия — термодинамическая функция, которая является мерой неупорядоченности в системе*.

В качестве примера рассмотрим систему из двух газов, не реагирующих между собой, например, аргона и гелия, которые разделены перегородкой и находятся при одинаковой температуре и давлении.

Удалим перегородку, не изменяя энергетического запаса системы. Назовем это (исходное) состояние системы состоянием 1.

Несмотря на одинаковые давления газов, начнется процесс смешения и через некоторое время молекулы гелия и аргона будут равномерно распределены по всему объему системы. Новое (конечное) состояние системы назовем состоянием 2.

Опыт и теоретические расчеты показывают, что два газа, не разделенные перегородкой, всегда смешиваются, вероятность состояния 1 ничтожно мала. Состояние 2 равномерного распределения обоих газов является наиболее вероятным. Точно также при растворении сахара в воде наиболее вероятным будет состояние равномерного распределения молекул сахара в воде, а исходное состояние (отдельно сахар, отдельно вода) является наименее вероятным. Движущей силой смешения газов или растворения сахара является тенденция перехода в наиболее вероятное состояние.

Энтропия  $S$  — логарифмическое выражение вероятности состояния системы:

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

где  $k$  — постоянная Больцмана, равная отношению молярной газовой постоянной  $R$  к числу Авогадро  $N_A$ :  $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

$W$  — термодинамическая вероятность состояния системы, равная числу микросостояний, при помощи которых осуществляется данное макросостояние.

Это соотношение называется формулой Больцмана. Формула Больцмана позволяет теоретически рассчитать энтропию системы по числу возможных ее микросостояний. Такие расчеты хорошо согласуются с экспериментально определенными величинами.

Как и все термодинамические функции, энтропия является аддитивной функцией, т. е. ее величина пропорциональна размерам системы (массе, объему). Общепринятая размерность энтропии: Дж/моль · К.

Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией  $S^0$  и приводится в справочниках.

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из высказанного в 1911 г. Максом Планком постулата, согласно которому:

*При абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю.*

Этот постулат получил название *третьего закона термодинамики*.

Число микросостояний кристаллических веществ при температуре 0 К невелико.  $W_0 \approx 1$ . Подставив это значение в выражение  $S = k \cdot \ln W$ , получаем  $S_0 = 0$

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, т.е. число их микросостояний. Соответственно растет термодинамическая вероятность и энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность и возрастает энтропия ( $\Delta S_{\text{пл}}$ ). Особенно резко возрастает энтропия вещества при его переходе из жидкого состояния в газообразное ( $\Delta S_{\text{кип}}$ ).

Так, для воды:  $S^0_{\text{кр}} = 45,99$ ,  $S^0_{\text{ж}} = 70,08$  Дж/моль·К Дж/моль·К и  $S^0_{\text{газ}} = 188,7$  Дж/моль·К.

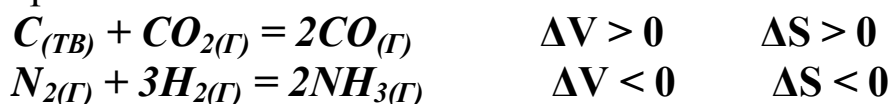
Вследствие высоких значений энтропий газов, последние называют "носителями энтропии".

Энтропия простых веществ является периодической функцией порядкового номера элемента. Увеличение числа атомов в молекуле приводит к увеличению энтропии. Например:

$$S^0(\text{O}) = 161, \quad S^0(\text{O}_2) = 205 \quad \text{и} \quad S^0(\text{O}_3) = 298,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Итак, энтропия возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газов, при увеличении размеров молекул вещества. Процессы, связанные с упорядочением системы: охлаждение, конденсация, кристаллизация, сжатие, уменьшение объема газов в реакции и т.д. — ведут к уменьшению энтропии.

Изменение энтропии в ходе химической реакции можно оценить без расчета, если в ходе реакции изменяется объём газов. Например:



Расчет изменения энтропии в ходе химической реакции можно провести, используя тот факт, что энтропия, как и энтальпия, является функцией состояния, т.е. ее изменение ( $\Delta S$ ) зависит только от начального ( $S_1$ ) и конечного ( $S_2$ ) состояний системы и не зависит от пути процесса.

*Энтропия реакции равна сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:*

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \Sigma S^0_{\text{пр.}} - \Sigma S^0_{\text{исх.}}$$

Наука выделяет в особый класс *изолированные системы*. В них можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания процесса только по изменению энтропии, используя *второй закон термодинамики*, который гласит: в изолированных системах самопроизвольно протекают только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ( $\Delta S > 0$ ).

Однако реальные системы, в которых протекают химические реакции, не бывают изолированными, так как они всегда обмениваются энергией (или энергией и веществом) с окружающей средой. Для этих систем, т.е. закрытых или открытых, ни изменение энтропии, ни изменение энтальпии по отдельности не может служить критерием самопроизвольности процесса.

## 7. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В химических процессах проявляются две тенденции:

а) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, что сопровождается выделением энергии;

б) стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризующееся возрастанием энтропии.

Первая тенденция характеризуется *энтальпийным фактором* процесса и количественно выражается через  $\Delta H$  (кДж/моль). Вторая тенденция характеризуется *энтропийным фактором* и количественно выражается величиной  $T\Delta S$  (Дж/моль). Эти факторы, взятые по отдельности, не могут быть критерием самопроизвольности течения химических реакций. Таким критерием является *химический потенциал (энергия Гиббса)*,  $\Delta G$ .

Уравнение Гиббса:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

На рисунке 3 приведены соотношения между важнейшими термодинамическими функциями в изобарно-изотермических процессах.

Химический потенциал — энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции в изобарно-изотермических, т.е. обычных для химических реакций, условиях.

Она имеет также названия — *свободная энергия, изобарно-изотермический потенциал.*

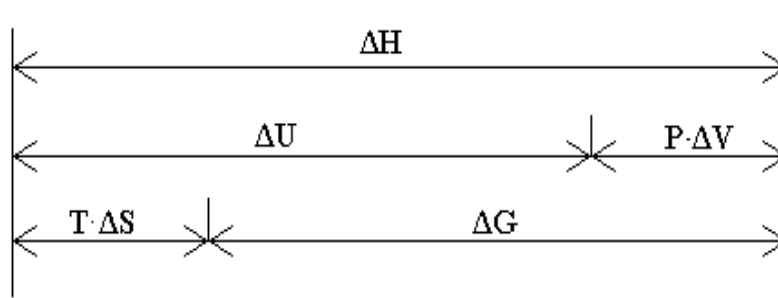


Рисунок 3. Схема соотношений важнейших термодинамических функций

*При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором химический потенциал системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ ).*

Увеличение энергии Гиббса ( $\Delta G > 0$ ) указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямого процесса в данных условиях и на принципиальную возможность осуществления обратного процесса.

Следует четко представлять себе, что термодинамическая возможность процесса ( $\Delta G < 0$ ) не гарантирует реальную его осуществимость, которая зависит от многих дополнительных факторов (агрегатного состояния веществ, характера контакта между ними, величины энергии активации, наличия или отсутствия катализа и т.д.). Однако термодинамический запрет на самопроизвольное протекание процесса ( $\Delta G > 0$ ) однозначно указывает, что ни подбором катализатора, ни увеличением перемешивания и другими мерами, не затрагивающими энергетику исходного и конечного состояний системы, осуществить процесс ни за какое время не удастся.

Состояние химического равновесия характеризуется минимумом химического потенциала — энергии Гиббса системы. В точке равновесия  $\Delta G = 0$ , всякое макроскопическое отклонение от равновесия как в сторону прямого, так и обратного процесса сопровождается увеличением химического потенциала системы ( $\Delta G > 0$ ).

Поэтому из состояния равновесия не могут протекать ни прямой, ни обратный процессы.

Как и остальные термодинамические функции, энергия Гиббса является функцией состояния, т.е. ее изменение ( $\Delta G$ ) зависит только от начального ( $\Delta G_1$ ) и конечного ( $\Delta G_2$ ) состояний системы и не зависит от пути процесса. Поэтому энергия Гиббса химической реакции определяется как разность между суммой энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \Sigma \Delta G^0_{\text{пр.}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{исх.}}$$

По этой формуле определяется изменение энергии Гиббса химических реакций в стандартных условиях (при температуре 298 К), с использованием стандартных энергий Гиббса образования химических веществ ( $\Delta G^0_{298}$ ), которые приводятся в справочниках (см. приложение).

**Пример 5.** Вычислите изменение энергии Гиббса для реакции, протекающей по уравнению  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ . Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

*Решение:* Вычислим  $\Delta G_{(\text{х.р.})}$  — критерий самопроизвольного протекания процессов. Так как речь идет о стандартных условиях, то для расчета  $\Delta G_{(\text{х.р.})}$  проще всего воспользоваться соотношением

$$\Delta G_{(\text{х.р.})} = \Sigma G^0_{\text{пр.}} - \Sigma G^0_{\text{исх.}}$$

Величины  $\Delta G^0$  соответствующих веществ возьмем из приложения.

$$\Delta G_{(\text{х.р.})} = \Delta G^0(\text{CO}(\text{г})) + \Delta G^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - \Delta G^0(\text{H}_2(\text{г})) - \Delta G^0(\text{CO}_2(\text{г})) = \\ = -137,27 + (-237,19) - 0 - (-394,38) = +19,92 \text{ кДж.}$$

Так как  $\Delta G > 0$ , то данная реакция при стандартных условиях не может самопроизвольно протекать.

В зависимости от температуры, направление самопроизвольного протекания химических реакций может меняться.

В формуле  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  первая часть ( $\Delta H$ ) называется *энтальпийный фактор реакции*. Когда  $\Delta H < 0$ , этот вклад способствует самопроизвольному протеканию процесса. Он мало меняется с температурой. Вторая часть ( $T \cdot \Delta S$ ) *энтропийный фактор*. Самопроизвольному протеканию процесса способствует повышение

температуры при положительном изменении энтропии ( $\Delta S > 0$ ) и понижение температуры при  $\Delta S < 0$ . Когда энтальпийный и энтропийный факторы действуют в противоположных направлениях, всегда имеется температура, при которой они равны по величине. При этой температуре  $\Delta G = 0$  и имеет место *химическое равновесие*.

**Пример 6.** Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению



*Решение:* Когда начнется диссоциация пентахлорида фосфора, в системе установится равновесие  $PCl_{5(g)} \leftrightarrow PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ . и нам нужно найти температуру, при которой  $\Delta G_{(x.p.)} = 0$ . Для этого воспользуемся уравнением Гиббса  $\Delta G_{(x.p.)} = \Delta H_{(x.p.)} - T\Delta S_{(x.p.)}$ .

При  $\Delta G_{(x.p.)} = 0$ ,  $\Delta H_{(x.p.)} = T\Delta S_{(x.p.)}$ .

$$T = \frac{\Delta H_{(x.p.)}}{\Delta S_{(x.p.)}}$$

Величины  $\Delta H_{x.p.}$  и  $\Delta S_{x.p.}$  найдем из уравнений функций состояния:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H^0_{\text{прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх.}}; \Delta H_{x.p.} = \Delta H^0(PCl_{3(g)}) + \Delta H^0(Cl_{2(g)}) - \Delta H^0(PCl_{5(g)});$$

$$\Delta H_{x.p.} = -306,35 + 0 - (-398,94) = 92,59 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S_{x.p.} = \sum S^0_{\text{прод.}} - \sum S^0_{\text{исх.}}; \Delta S_{x.p.} = S^0(PCl_{3(g)}) + S^0(Cl_{2(g)}) - S^0(PCl_{5(g)});$$

$$\Delta S_{x.p.} = 311,66 + 222,95 - 352,71 = 181,90 \text{ Дж/К} = 0,18190 \text{ кДж/К.}$$

$$T = \frac{92,59}{0,1819} = 509 \text{ К}$$

Следовательно, при температуре  $\sim 509$  К установится равновесие. Выше этой температуры будет доминировать процесс диссоциации пентахлорида фосфора, ниже — процесс его образования.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что называется система? Её виды.
2. Что называется внутренней энергии?
3. Сформулируйте I закон термодинамики и каково его математическое выражение.

4. Что называется энтальпией?
5. Сформулируйте закон Гесса.
6. Сформулируйте следствие из закона Гесса?
7. Что называется энтропией?
8. Приведите уравнение Больцмана.
9. Сформулируйте II закон термодинамики.
10. Сформулируйте III закон термодинамики.
11. Что называется энергией Гиббса?
12. Как рассчитывается энергия Гиббса через энтальпию и энтропию?

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург :Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .
2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .
3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

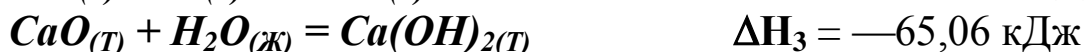
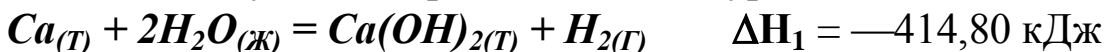
### Задание № 1.

- А.** Напишите термохимическое уравнение реакции образования кристаллического хлорида аммония при взаимодействии  $NH_3(g)$  и  $HCl(g)$ , вычислив энтальпию реакции из данных приложения. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака?
- Б.** При сгорании 1л ацетилен  $C_2H_2(g)$  (н. у.) с образованием паров воды и оксида углерода (IV) выделяется 56,056 кДж теплоты. Рассчитайте по этим данным мольную энтальпию горения аце-



тилена и запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите энтальпию образования  $C_2H_2(g)$ .

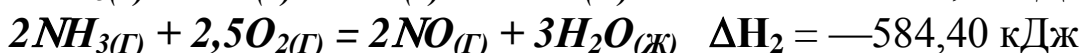
- В.** Запишите термохимическое уравнение образования гидроксида кальция из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



- Г.** Напишите термохимическое уравнение реакции между  $CO_{(T)}$  и водородом, в результате которой образуются  $CH_4(g)$  и  $H_2O_{(T)}$  вычислив ее тепловой эффект на основе данных, приведенных в приложении. Сколько теплоты выделится в этой реакции при получении 67,2 л метана?

- Д.** При получении эквивалентной массы гидроксида кальция из  $CaO_{(K)}$  и  $H_2O_{(ж)}$  выделяется 32,53 кДж теплоты. Найдите отсюда тепловой эффект получения 1 моль гидроксида кальция, запишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите энтальпию образования оксида кальция.

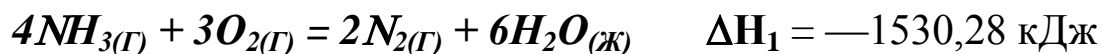
- Е.** Напишите термохимическое уравнение образования оксида азота (IV) из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



- Ж.** Напишите термохимическое уравнение реакции восстановления твердого оксида железа (III) металлическим алюминием, вычислив ее тепловой эффект по данным, приведенным в приложении. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 335,1 г железа?

- З.** При сгорании 1 л аммиака  $NH_3(g)$  (н.у.), в результате которого образуются газообразный азот и жидкая вода, выделяется 17,08 кДж теплоты. Найдите отсюда энтальпию горения 1 моль аммиака, запишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите энтальпию образования  $NH_3(g)$ .

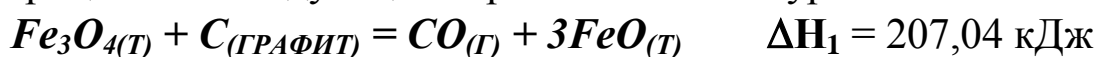
- И.** Напишите термохимическое уравнение образования оксида азота (II) из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



К. По данным приложения вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение горения 1 моль этана  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$ , в результате которого образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м<sup>3</sup> этана?

Л. При сгорании 11,5 г этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ , в результате которого образуются пары воды и  $\text{CO}_2(\text{г})$ , выделяется 308,73 кДж теплоты. Вычислите отсюда тепловой эффект реакции горения 1 моль спирта, запишите термохимическое уравнение и вычислите энтальпию образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ .

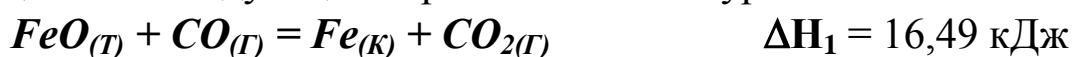
М. Напишите термохимическое уравнение образования оксида углерода (IV) из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



Н. По данным приложения вычислите тепловой эффект и запишите термохимическое уравнение реакции горения метана с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ . Сколько теплоты выделится при сгорании 44,8 л метана

О. При сгорании 1л сероводорода (н. у.) с образованием  $\text{SO}_2(\text{г})$  и жидкой воды выделяется 25,115 кДж теплоты. Вычислите отсюда тепловой эффект реакции горения 1 моль  $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$  и запишите термохимическое уравнение. Вычислите энтальпию образования  $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$ .

П. Напишите термохимическое уравнение образования оксида железа (II) из простых веществ, вычислив энтальпию этого процесса из следующих термохимических уравнений:



Р. Получение водяного газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) идет по уравнению:  $\text{C}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{CO} + \text{H}_2$ . Составьте по данным приложения термохимическое уравнение получения водяного газа. Сколько расходуется тепла при получении 1 м<sup>3</sup> водяного газа при 0<sup>0</sup>С и 760 мм рт.ст.?

- С. При сгорании 1 г бензола  $C_6H_{6(ж)}$  с образованием углекислого газа и жидкой воды выделяется теплоты 41,89 кДж. Рассчитайте по этим данным мольную энтальпию сгорания бензола и запишите термохимическое уравнение. Вычислите энтальпию образования бензола  $C_6H_{6(ж)}$ .
- Т. Рассчитайте по данным приложения мольную энтальпию горения метана с образованием  $CO_2$  и паров воды. Напишите термохимическое уравнение реакции. Сколько теплоты выделится при сжигании 1 м<sup>3</sup> метана при 17<sup>0</sup>С и 750 мм рт. ст.
- У. При сжигании 100 л этана  $C_2H_{6(г)}$  (н.у.) до  $CO_{2(г)}$  и жидкой воды выделилось 6963,7 кДж. теплоты. Рассчитайте по этим данным мольную энтальпию горения этана и запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите энтальпию образования этана.
- Ф. При сжигании некоторого количества серы модификации моноклинной  $S_{(монокл.)}$  с образованием  $SO_{2(г)}$  выделилось 73,88 кДж тепла и получилось 5,60 л  $SO_2$  (н.у.). Найдите отсюда энтальпию сгорания 1 моль серы моноклинной и запишите термохимическое уравнение реакции. Вычислите энтальпию образования  $S_{(монокл.)}$ .

### Задание № 2.

- А. Вычислите и объясните изменение энтропии для реакции:  
 $2CH_{4(г)} = C_2H_{2(г)} + 3H_{2(г)}$ .
- Б. а) Вычислите и объясните изменение энтропии для реакции:  
 $C_{(ГРАФИТ)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ . б) Почему процесс неполного сгорания углерода по уравнению:  $2C_{(ГРАФИТ)} + O_{2(г)} = 2CO_{(г)}$  сопровождается большим увеличением энтропии.
- В. Вычислите и объясните изменение энтропии при переходе воды в пар и графита в алмаз.
- Г. Сделайте прогноз изменения энтропии для реакций получения из простых веществ оксидов азота (II) и азота (IV). Рассчитайте  $\Delta S$  в этих реакциях по данным приложения. Объясните, почему резко различаются у них величины  $\Delta S$ .
- Д. Реакция горения метанола протекает по уравнению:  $CH_3OH_{(ж)} + 1\frac{1}{2}O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Объясните, как будет отличаться от

найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды?

- Е.** Рассчитав изменение энтропии в реакции  $2NO_{2(г)} \leftrightarrow N_2O_{4(г)}$  и учитывая, что  $NO_{2(г)}$  окрашен, а  $N_2O_{4(г)}$  бесцветен, предскажите, усилится или ослабеет окраска в системе  $NO_2—N_2O_4$  с ростом температуры.
- Ж.** Горение ацетилен:  $C_2H_{2(г)} + 2,5O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + H_2O_{(г)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться изменение энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- З.** Вычислите изменение энтропии для реакции получения карбида кальция:  $CaO_{(к)} + 3C_{(ГРАФИТ)} = CaC_{2(к)} + CO_{(г)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе.
- И.** Вычислите изменение энтропии для реакции горения бороводорода, протекающей по уравнению:  $B_2H_{6(г)} + 3O_{2(г)} = B_2O_{3(к)} + 3H_2O_{(г)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- К.** Вычислите изменение энтропии в стандартных условиях для реакции горения водорода, протекающей по уравнению:  $H_{2(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = H_2O_{(г)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться изменение энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- Л.** Вычислите изменение энтропии в стандартных условиях для реакции:  $NH_{3(г)} + HCl_{(г)} = NH_4Cl_{(к)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе.
- М.** Каталитическое окисление аммиака выражается уравнением:  $4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- Н.** Реакция горения аммиака выражается уравнением:  $4NH_{3(г)} + 3O_{2(г)} = 2N_{2(г)} + 6H_2O_{(г)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.

- О.** Вычислите и объясните изменение энтропии в процессе разложения аммиака  $2\text{NH}_{3(g)} = \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$ .
- П.** Вычислите изменение энтропии для реакции горения сероводорода:  $2\text{H}_2\text{S}_{(g)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{SO}_{2(g)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- Р.** Вычислите изменение энтропии для реакции окисления хлороводорода:  $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ . Объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- С.** Вычислите и объясните изменение энтропии при получении диоксида азота:  $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$ .
- Т.** Рассчитайте изменение энтропии в системе  $\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} + \text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(g)}$ . Объясните, куда сместится равновесие с ростом температуры: а) в сторону образования CO; б) в сторону образования CO<sub>2</sub>.
- У.** Реакция горения этилена протекает по уравнению:  $\text{C}_2\text{H}_{4(g)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ . Вычислите и объясните изменение энтропии в этом процессе. Оцените, как будет отличаться от найденной величина изменения энтропии при получении по этой реакции жидкой воды.
- Ф.** Вычислите и объясните  $\Delta S$  в процессе разложения известняка  $\text{CaCO}_{3(k)} = \text{CaO}_{(k)} + \text{CO}_{2(g)}$ .

### Задание № 3

- А.** Проанализируйте энтальпийный и энтропийный факторы в реакции  $\text{FeO} + \text{Cu} = \text{CuO} + \text{Fe}$ . Возможна ли эта реакция при н. у.? Можно ли подобрать температуру, выше или ниже которой реакция термодинамически была бы разрешена?
- Б.** При каких температурах возможно самопроизвольное протекание реакции  $2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} = \text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)}$ ?
- В.** При какой температуре меняется направление процесса в системе:  $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cl}_{2(g)}$ ? Хлор или кислород является более сильным окислителем при н. у.?

- Г. Пользуясь стандартными величинами  $\Delta G^0$  химических веществ (приложение), вычислите  $\Delta G$  реакций:  $PbO_{2(K)} + Pb_{(K)} = 2PbO_{(K)}$  и  $SnO_{2(K)} + Sn_{(K)} = 2SnO_{(K)}$ . Какие степени окисления более характерны для свинца и олова?
- Д. При каких температурах возможен процесс восстановления  $Fe_3O_4$  по уравнению:  $Fe_3O_{4(K)} + CO_{(Г)} = 3FeO_{(K)} + CO_{2(Г)}$ ? Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?
- Е. В 30-х годах XX века при промышленном освоении ацетилена были часты случаи взрыва сжатого ацетилена  $C_2H_{2(Г)}$  из-за самопроизвольного распада его на составляющие элементы:  $C_{(ГРАФИТ)}$  и  $H_{2(Г)}$ . Почему возможен процесс распада ацетилена? Может ли взрываться подобным образом этан  $C_2H_{6(Г)}$ ? Вывод подтвердите расчетом.
- Ж. Проанализируйте энтальпийный и энтропийный факторы в реакции получения муравьиного альдегида  $H_2CO_{(Г)}$  по реакции:  $CO_{(Г)} + H_{2(Г)} = H_2CO_{(Г)}$  Возможна ли эта реакция при н.у.? При каких температурах реакция термодинамически разрешена? Реально ли осуществить эту реакцию при этих условиях?
- З. Рассчитав  $\Delta G$  реакций, найдите, какие из карбонатов:  $BeCO_3$ ,  $CaCO_3$  или  $BaCO_3$  — можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с  $CO_2$  при н.у.? Какая реакция идет наиболее энергично?
- И. При каких температурах возможен процесс восстановления:  $Fe_2O_{3(K)} + 3H_{2(Г)} = 2Fe_{(K)} + 3H_2O_{(Г)}$ ?
- К. При каких температурах станет возможным протекание реакции:  $WO_{3(K)} + 3C_{(ГРАФИТ)} = W_{(K)} + 3CO_{(Г)}$ ?
- Л. Азотное удобрение — нитрат аммония при неосторожном обращении (или умышленно) может самопроизвольно взрываться по реакции  $NH_4NO_{3(K)} = N_2O_{(Г)} + 2H_2O_{(Г)}$ . Может ли самопроизвольно разлагаться хлорид аммония по реакции  $NH_4Cl_{(K)} = NH_{3(Г)} + HCl_{(Г)}$ ? Ответ докажете, сопоставив для обеих реакций величины  $\Delta G$ .
- М. При каких температурах хлор может разлагать воду по уравнению:  $2Cl_{2(Г)} + 2H_2O_{(Г)} = O_{2(Г)} + 4HCl_{(Г)}$ ? Почему повышение температуры способствует этому процессу?

- Н.** Восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  водородом протекает по уравнению:  
 $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{К})} + 4\text{H}_{2(\text{Г})} = 3\text{Fe}_{(\text{К})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}$ . При каких температурах возможна эта реакция?
- О.** При каких температурах процесс диссоциации хлористого аммония по уравнению:  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{К})} = \text{NH}_{3(\text{Г})} + \text{HCl}_{(\text{Г})}$  станет преобладающим? Идет ли он при стандартных условиях?
- П.** При каких температурах возможен процесс получения титана по реакции:  $\text{TiO}_{2(\text{К})} + 2\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = \text{Ti}_{(\text{К})} + 2\text{CO}_{(\text{Г})}$ ?
- Р.** Можно ли получить при н. у. кислород по реакциям:  $2\text{Cl}_{2(\text{Г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})} = \text{O}_{2(\text{Г})} + 4\text{HCl}_{(\text{Г})}$  и  $2\text{F}_{2(\text{Г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})} = \text{O}_{2(\text{Г})} + 4\text{HF}_{(\text{Г})}$ ? На основании полученных данных расположите  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{O}_2$  в ряд по окисляющей способности при н.у.
- С.** Пользуясь стандартными величинами  $\Delta\text{G}^0$  химических веществ (приложение), вычислите  $\Delta\text{G}$  реакций:  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{К})} + \text{Fe}_{(\text{К})} = 3\text{FeO}_{(\text{К})}$  и  $\text{PbO}_{2(\text{К})} + \text{Pb}_{(\text{К})} = 2\text{PbO}_{(\text{К})}$ . Какие степени окисления более характерны для железа и свинца?
- Т.** При каких температурах возможно самопроизвольное протекание процесса  $2\text{NO}_{(\text{Г})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = 2\text{NO}_{2(\text{Г})}$ ?
- У.** При каких температурах начинается восстановление железа  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{К})} + 3\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = 2\text{Fe}_{(\text{К})} + 3\text{CO}$ ?
- Ф.** При каких температурах начинается восстановление железа  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{К})} + 4\text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} = 3\text{Fe}_{(\text{К})} + 4\text{CO}$ ?

## Приложение

## Значения основных термодинамических функций

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
$Al_2O_{3(к)}$	—1669,80	50,90	—1580,0
$BaO_{(к)}$	—558,1	70,3	—528,40
$BaCO_{3(к)}$	—1218,8	112,1	—1138,80
$BeO_{(к)}$	—610,9	14,10	—581,61
$BeCO_{3(к)}$	—982	67,29	—944,75
$B_2O_{3(к)}$	—1254	80,8	—1193,7
$B_2H_{6(г)}$	38,5	232,0	89,6
$C_{(АЛМАЗ)}$	1,83	2,36	2,83
$C_{(ГРАФИТ)}$	0	5,69	0
$CH_{4(г)}$	—74,85	186,19	—50,79
$C_2H_{2(г)}$	226,80	200,82	209,20
$C_2H_{4(г)}$	52,26	219,45	68,10
$C_2H_{6(г)}$	—84,67	229,50	—32,90
$C_6H_{6(ж)}$	49,0	172,8	124,5
$CH_3OH_{(г)}$	—201,17	237,7	—161,88
$CH_3OH_{(ж)}$	—238,6	126,80	—166,1
$C_2H_5OH_{(ж)}$	—277,60	160,70	—174,80
$H_2CO_{(г)}$	—115,90	220,1	—110,0
$CO_{(г)}$	—110,5	197,91	—137,27
$CO_{2(г)}$	—393,51	213,65	—394,38
$CaO_{(к)}$	—635,6	38,10	—604,20
$Ca(OH)_{2(к)}$	—986,50	76,1	—896,96
$CaCO_{3(к)}$	—1206,87	92,8	—1128,75
$CaC_{2(к)}$	—62,8	70,0	—67,8
$Cl_{2(г)}$	0	222,95	0
$Cu_{(к)}$	0	33,32	0
$CuO_{(к)}$	—155,2	43,52	—127,2
$F_{2(г)}$	0	202,9	0
$Fe_{(к)}$	0	27,2	0
$FeO_{(к)}$	—266,52	54	—244,3
$Fe_2O_{3(к)}$	—822,2	89,96	—740,3
$Fe_3O_{4(к)}$	—1117,1	146,4	—1014,2
$H_{2(г)}$	0	130,59	0
$HF_{(г)}$	—268,6	173,52	—270,7



Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
$HCl_{(г)}$	—92,31	186,68	—95,26
$H_2O_{(г)}$	—241,83	188,72	—228,59
$H_2O_{(ж)}$	—285,84	69,94	—237,19
$H_2S_{(г)}$	—20,15	205,64	—33,02
$NaF_{(к)}$	—573,6	51,3	—543,3
$NaCl_{(к)}$	—411,1	72,12	—384,03
$N_{2(г)}$	0	191,49	0
$NH_{3(г)}$	—46,19	192,50	—16,64
$NH_4Cl_{(к)}$	—315,39	94,5	—203,88
$NH_4NO_{3(к)}$	—365,4	151,0	—183,8
$N_2O_{(г)}$	81,6	219,9	104,2
$NO_{(г)}$	90,37	210,20	86,69
$NO_{2(г)}$	33,85	240,46	51,84
$N_2O_{4(г)}$	9,66	304,3	98,29
$O_{2(г)}$	0	205,03	0
$Pb_{(к)}$	0	64,8	
$PbO_{(к)}$	—219,3	66,2	—189,1
$PbO_{2(к)}$	—276,6	74,89	—219,0
$PCl_{3(г)}$	—306,35	311,66	—286,27
$PCl_{5(г)}$	—398,94	352,71	—324,63
$S_{(ромб)}$	0	31,90	0
$S_{(монокл)}$	0,38	32,6	0,188
$SO_{2(г)}$	—296,9	248,1	—300,2
$Sn_{(к)}$	0	51,6	
$SnO_{(к)}$	—286,0	56,5	—256,9
$SnO_{2(к)}$	—580,8	52,3	—519,9
$Ti_{(к)}$	0	30,7	0
$TiO_{2(к)}$	—943,9	50,3	—888,6
$W$	0	32,7	0
$WO_{3(к)}$	—842,70	75,90	—763,80
$Zn_{(к)}$	0	41,63	0
$ZnO_{(к)}$	—350,6	43,64	—318,2