

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Е.В. Степанова

ХИМИЯ

Учебное пособие



Санкт-Петербург
2014

*Утверждено Ученым советом факультета экологии и
физики природной среды РГГМУ*

УДК 546
ББК 24.1

Степанова Е.В. Химия: Учебное пособие. – СПб.: РГГМУ, 2014. – 156 с.

ISBN 978-5-86813-365-7

Ответственный редактор: Скакальский Б.Г. – профессор, заведующий кафедрой химии природной среды РГГМУ.

Рецензент: Астратъев А.А. – д.х.н., зам. директора по научной работе ФГУП «СКТБ «Технолог» Минобрнауки России.

Изложены основные понятия и законы химии, современные представления о строении атома, химической связи, элементы химической термодинамики и кинетики, свойства растворов.

Предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 022000 – Экология и природопользование. Может быть полезно также студентам, обучающимся по другим нехимическим направлениям подготовки и специальностям.

Stepanova E.V. Chemistry: Textbook. – St. Petersburg: RSHU, 2014. – 156 p.

The basic concepts and laws of chemistry, modern concept of atomic structure, chemical bonding, principles of chemical thermodynamics and kinetics, properties of the solutions are set forth.

It is recommended for the students training in speciality 022000 – Ecology and nature management. It can be also useful for the students trained in other not chemical branches.

ISBN 978-5-86813-365-7

© Степанова Е.В., 2014

© Российский государственный гидрометеорологический университет (РГГМУ), 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия является одной из фундаментальных дисциплин, изучаемых студентами, обучающимися по направлению подготовки 022000 – Экология и природопользование. Знание законов химии позволяет создать необходимую основу для изучения протекающих в окружающей среде процессов, дать глубокое понимание сущности химических взаимодействий, имеющих место в природе и определяющих химическую форму движения материи, что представляется необходимым при подготовке бакалавров в области экологии и природопользования.

Целью дисциплины является формирование у студентов общего химического мировоззрения и развитие химического мышления в объеме, необходимом для освоения химических основ в экологии и природопользовании. Основные задачи дисциплины – формирование у студентов системного подхода к описанию химических явлений и процессов, установление взаимосвязи явлений окружающего мира на основе законов химии.

В результате освоения дисциплины бакалавр должен уметь применять химические законы для количественного описания химических явлений и превращений, на основании Периодического закона и строения электронных оболочек атомов элементов прогнозировать свойства и реакционную способность химических элементов и их соединений, рассчитывать энергетические характеристики химических процессов, прогнозировать направление и глубину их протекания, выполнять расчеты химических равновесий в растворах.

Уважаемые студенты! Приступая к изучению химии, определите для себя цели и задачи этой науки, а также место химии в ряду других фундаментальных наук. Постарайтесь избежать очень распространенной ошибки – стремления к обычному запоминанию материала. При наличии огромного фактического материала необходимо суметь выделить в нем главное. Этого можно достигнуть только систематическим, последовательным и вдумчивым изучением материала.

1. Основные понятия и законы химии

1.1. Основные классы неорганических соединений

Необходимым условием успешного изучения химии является знание основных классов неорганических соединений, а также основных принципов номенклатуры, как основного языка химии.

Все химические вещества подразделяют на простые и сложные. **Простые вещества** состоят исключительно из атомов одного химического элемента, например, азот N_2 , железо Fe . Понятие «простое вещество» нельзя отождествлять с понятием «химический элемент». Простое вещество характеризуется определенными свойствами (плотностью, температурами кипения и плавления и т.п.), которые относятся к совокупности атомов, в то время как свойства химического элемента относятся к его отдельным атомам.

Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Это явление называется аллотропией, а образующиеся вещества – аллотропными модификациями. Так, например, химический элемент кислород образует две аллотропные модификации – кислород O_2 и озон O_3 , а химический элемент фосфор – одиннадцать аллотропных модификаций, основными из которых являются белый, красный и черный фосфор.

Сложные вещества условно можно разделить на две большие группы: неорганические и органические; неорганические сложные вещества делят, как правило, на четыре важнейших класса: оксиды, основания, кислоты и соли. Кроме того, выделяют также класс комплексных соединений. Данная классификация, безусловно, не является совершенной и всеобъемлющей: так, например, в ней не предусмотрено места для гидридов металлов, соединений неметаллов с другими неметаллами и т.д. Тем не менее, эта классификация весьма полезна для понимания генетических связей между различными неорганическими соединениями. Иногда сложные вещества делят на оксиды, гидроксиды и соли, подразумевая, что гидроксиды можно в свою очередь подразделить на основные (основания), кислотные (кислородсодержащие кислоты) и амфотерные, но данная классификация не включает в себя бескислородные кислоты, такие как HCl , H_2S , HCN .

Оксиды – сложные соединения, образованные двумя химическими элементами, одним из которых является кислород в степени окисления -2 . Не образуют оксидов фтор и легкие инертные газы – гелий, неон и аргон. Соединение OF_2 , степень окисления кислорода в котором равна $+2$, считают фтори-дом кислорода.

В названиях оксидов элементов, проявляющих переменную валентность, необходимо указывать в скобках валентность элемента в данном соединении, например, Cr_2O_3 – оксид хрома(III), CrO_3 – оксид хрома(VI); для эле-

ментов с постоянной валентностью указывать ее не принято: ZnO – оксид цинка, Al_2O_3 – оксид алюминия. Это правило распространяется и на другие сложные соединения. Общие формулы оксидов (где R – символ химического элемента) в зависимости от валентности элемента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Общие формулы оксидов

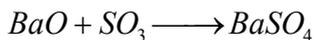
Валентность элемента	Формула оксида	Пример оксида и его название
I	R_2O	Li_2O – оксид лития
II	RO	MgO – оксид магния
III	R_2O_3	P_2O_3 – оксид фосфора(III)
IV	RO_2	SnO_2 – оксид олова(IV)
V	R_2O_5	Nb_2O_5 – оксид ниобия(V)
VI	RO_3	SeO_3 – оксид селена(VI)
VII	R_2O_7	Re_2O_7 – оксид рения(VII)
VIII	RO_4	OsO_4 – оксид осмия(VIII)

Все оксиды делятся на несолеобразующие (например, CO , N_2O , NO) и солеобразующие; последние, в свою очередь, подразделяются по своим химическим свойствам на три группы: основные, кислотные и амфотерные. Несолеобразующие оксиды составляют абсолютное меньшинство среди оксидов, они не образуют солей ни с кислотами, ни с основаниями.

К основным оксидам относят оксиды металлов, в которых атомы металла находятся в степенях окисления +1 и +2 (Li_2O , NiO). Основным оксидам соответствуют гидроксиды, обладающие свойствами оснований. Иначе говоря, гидратами основных оксидов являются основания. Оксиды щелочных (Li , Na , K , Rb , Cs , Fr) и щелочноземельных (Ca , Sr , Ba , Ra) металлов образуют основания при непосредственном взаимодействии с водой:

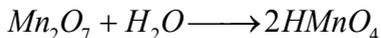
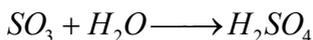


Наиболее характерным химическим свойством основных оксидов является взаимодействие с веществами, проявляющими кислотные свойства – кислотами и кислотными оксидами, приводящее к образованию солей, при этом с сильными кислотами и их ангидридами реагируют все основные оксиды:



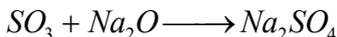
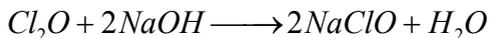
К кислотным оксидам относят оксиды неметаллов, а также оксиды металлов в высоких степенях окисления (+5 и выше). Кислотным оксидам соот-

ветствуют гидроксиды, обладающие кислотными свойствами (кислородсодержащие кислоты), при этом многие из кислотных оксидов образуют кислоты при непосредственном взаимодействии с водой:



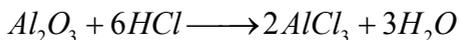
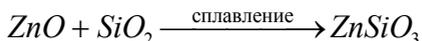
В связи с этим кислотные оксиды иногда называют ангидридами соответствующих кислот (дословно – «обезвоженными кислотами»), например, SO_3 – серный ангидрид, SO_2 – сернистый ангидрид.

Наиболее характерным химическим свойством кислотных оксидов является взаимодействие с веществами, проявляющими основные свойства – основаниями и основными оксидами, приводящее к образованию солей:



К амфотерным оксидам относят в большинстве случаев оксиды металлов в степенях окисления +3 и +4, а также оксиды некоторых металлов в степени окисления +2 (например, BeO , ZnO , PbO , SnO). Амфотерным оксидам соответствуют гидроксиды, проявляющие как основные, так и кислотные свойства (амфотерные гидроксиды). Амфотерные оксиды не вступают во взаимодействие с водой.

Амфотерные оксиды взаимодействуют и с кислотами (кислотными оксидами), и с основаниями (основными оксидами) с образованием солей, причем в реакциях с кислотами и кислотными оксидами они ведут себя как основные, а в реакциях с основаниями и основными оксидами – как кислотные оксиды:

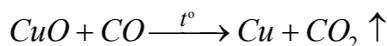
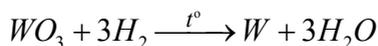
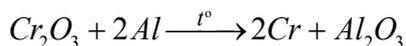
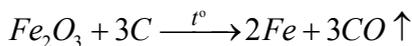


Последняя реакция описывает химическое превращение, протекающее в водном растворе. Если же реакция протекает при сплавлении амфотерного оксида и щелочи, она будет описываться уравнением:

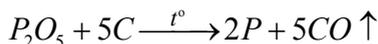


Как правило, и кислотные, и основные свойства у амфотерных оксидов выражены слабо.

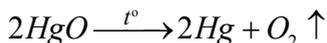
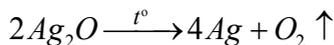
Помимо рассмотренных выше реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства оксидов, характерными для оксидов всех типов являются окислительно-восстановительные реакции. Так, окислительные свойства оксидов, проявляющиеся во взаимодействии с типичными восстановителями, лежат в основе одного из общих способов получения металлов:



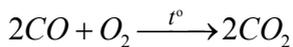
Так же получают и некоторые неметаллы, например, фосфор:



Некоторые оксиды разлагаются в результате протекания реакций внутримолекулярного окисления-восстановления:

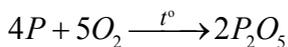
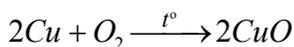


Сильными окислителями являются оксиды элементов в высоких степенях окисления; оксиды элементов в низких степенях окисления способны проявлять восстановительные свойства, окисляясь под действием кислорода в высшие оксиды:

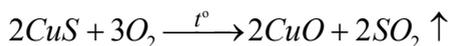


Оксиды можно получить:

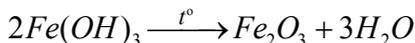
▪ окислением простых веществ – металлов и неметаллов (этот метод неприменим для щелочных металлов, за исключением лития, которые при окислении обычно образуют пероксиды):



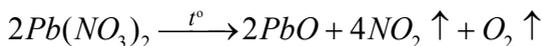
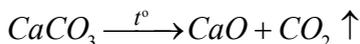
▪ окислительным обжигом сульфидов (многие металлы существуют в природе в виде сульфидов; этот метод неприменим для сульфидов активных металлов, окисляющихся в этих условиях до сульфатов):



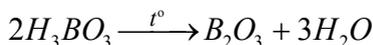
▪ термическим разложением некоторых сложных веществ, например:
– гидроксидов металлов (за исключением гидроксидов щелочных металлов):



– солей кислородсодержащих кислот (особенно легко осуществляется для карбонатов и нитратов):

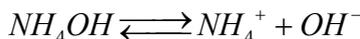


– ряда кислородсодержащих кислот:



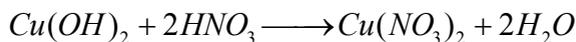
Гидраты основных оксидов, т.е. продукты их непосредственного или косвенного взаимодействия с водой, называют **основаниями**. Состав оснований выражается общей формулой $R(OH)_z$, где R^{z+} – катион металла, образующего гидроксид (или катион аммония NH_4^+), z – индекс, соответствующий заряду катиона. В зависимости от числа гидроксогрупп основания подразделяют на однокислотные (NH_4OH – гидроксид аммония, $LiOH$ – гидроксид лития), двухкислотные ($Ni(OH)_2$ – гидроксид никеля(II), $Ca(OH)_2$ – гидроксид кальция) и т.д. По способности к диссоциации в водном растворе основания подразделяют на сильные: $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $FrOH$, $Ra(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, – и слабые, например, NH_4OH , $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$.

С точки зрения теории электролитической диссоциации основания – сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов только гидроксид-ионы OH^- :

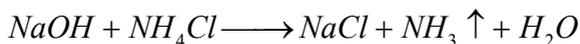
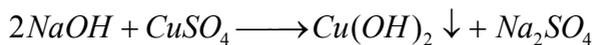


Сильные водорастворимые основания называют щелочами.

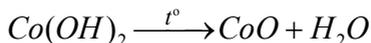
Типичным химическим свойством оснований являются реакции их нейтрализации кислотами, приводящие к образованию солей:



Сильные основания вступают также во взаимодействие с солями при условии, что хотя бы один из продуктов реакции малорастворим (или летучий – в случае солей аммония):



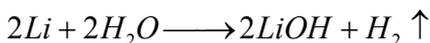
Слабые основания, а также гидроксиды щелочноземельных металлов и лития подвергаются термическому разложению с образованием оксида металла в соответствующей степени окисления и воды:



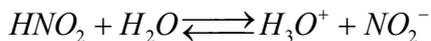
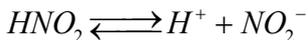
Щелочи способны растворять активные металлы, гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами:



Некоторые способы получения оснований – из оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и из солей – были рассмотрены нами выше. Кроме того, некоторые основания можно получить также в результате взаимодействия активных металлов с водой:



Кислоты, с позиций теории электролитической диссоциации, – сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе из положительных ионов только ионы водорода H^+ (или, более точно, ионы гидроксония H_3O^+):



Состав кислот выражается общей формулой H_zAn^z , где An^z – анион кислотного остатка, z – число катионов водорода в молекуле, соответствующее заряду кислотного остатка.

Класс кислот очень разнообразен, ниже перечислены важнейшие критерии классификации кислот.

- По числу атомов водорода в составе молекулы, способных замещаться атомами металла, кислоты делятся на одно-, двух-, трехосновные и т.д., например: HNO_3 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_6TeO_6 .

▪ По элементному составу кислоты подразделяют на кислородсодержащие, представляющие собой гидроксиды кислотного характера (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.), и бескислородные – не являющиеся гидроксидами (HI , H_2Se , HCN и др.).

▪ По устойчивости кислоты подразделяют на два типа: устойчивые, существующие в чистом виде, и неустойчивые, которые получены только в водных растворах (например, HNO_2 , H_2CO_3 , H_2SO_3 , $HMnO_4$, $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$).

▪ По летучести кислоты принято делить на летучие (например, HNO_3 , $HClO_4$, HF , HCl , HBr , HI , HCN , H_2S) и нелетучие ($HMnO_4$, H_2SO_4 , H_2CrO_4 , H_3PO_4 и др.).

▪ По способности к диссоциации в водном растворе кислоты подразделяют на сильные: HI , HBr , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , $HClO_4$, $HMnO_4$ и некоторые другие, – и слабые, например: H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 , HCN , H_2S , H_2SiO_3 .

Названия кислот производят от элемента, образующего кислоту. В случае бескислородных кислот к названию элемента или группы элементов, образующих кислоту, добавляют соединительную гласную «о» и слово «водород», например: HBr – бромоводород, H_2S – сероводород, HCN – циановодород. Водные растворы бескислородных кислот называют, добавляя к базовому названию суффикс «...н(ая)» и слово «кислота», например, бромоводородная кислота, циановодородная кислота и т.п.

Названия кислородсодержащих кислот зависят от степени окисления кислотообразующего элемента. Максимальной степени окисления соответствует суффикс «...н(ая)» или «...ов(ая)», например, $HClO_4$ – хлорная кислота, $HMnO_4$ – марганцовая кислота. По мере понижения степени окисления суффиксы изменяются в следующей последовательности: «...оват(ая)», «...ист(ая)», «...оватист(ая)»: $HClO_3$ – хлорноватая, $HClO_2$ – хлористая, $HClO$ – хлорноватистая кислоты. Если элемент образует кислоты только в двух степенях окисления, то для названия кислоты, соответствующей меньшей из них, используется суффикс «...ист(ая)», например, HNO_2 – азотистая кислота.

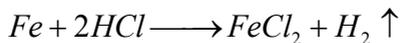
Если элемент, находясь в одной и той же степени окисления, образует несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле, то в названии кислоты, содержащей наименьшее число атомов водорода, используется приставка «мета», а в названии кислоты с наибольшим числом атомов водорода – приставка «орто»: HPO_3 – метафосфорная, H_3PO_4 – ортофосфорная кислоты.

Если молекула кислоты содержит два атома кислотообразующего элемента, перед ее названием помещается приставка «дву», например, $H_2Cr_2O_7$ – двуххромовая кислота.

Химические свойства кислот можно разделить на общие, обусловленные присутствием в их растворах ионов H^+ (H_3O^+), и специфические – харак-

терные для конкретных кислот. Специфические свойства кислот связаны, в первую очередь, с их окислительно-восстановительными свойствами.

Разбавленные кислоты (кроме азотной) взаимодействуют с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода, с выделением водорода:

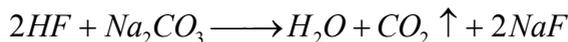
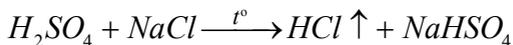


Взаимодействие кислот с основными оксидами и основаниями, относящееся к кислотно-основному типу взаимодействий, было рассмотрено нами выше.

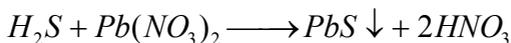
Кислоты взаимодействуют с солями более слабых кислот:



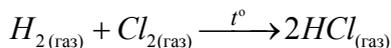
с солями более летучих или неустойчивых кислот:



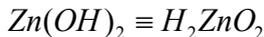
а также с такими солями, взаимодействие с которыми приводит к образованию нерастворимых продуктов реакции:



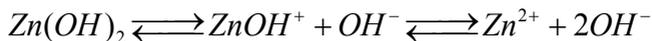
Некоторые способы получения кислот – из кислотных оксидов и солей – были рассмотрены нами выше. Галогеноводороды, водные растворы которых относят к бескислородным кислотам, можно получить при непосредственном взаимодействии соответствующих простых веществ:



Амфотерные гидроксиды – сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе как гидроксид-ионы, так и ионы водорода, и проявляющие вследствие этого как основные, так и кислотные свойства. Например, гидроксид цинка:



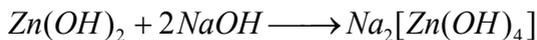
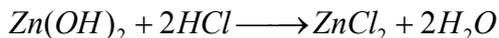
в кислой среде диссоциирует как основание:



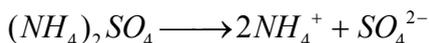
а в щелочной среде – как кислота:



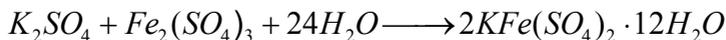
Амфотерные свойства гидроксида цинка могут быть проиллюстрированы уравнениями реакций его взаимодействия с кислотой и со щелочью:



Соли – сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе катионы металлов (или ионы аммония) и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков:



Соли, образованные двумя химически разными анионами (разными кислотными остатками), называют смешанными, например, $\text{Na}_2\text{IO}_3(\text{NO}_3)$ – нитрат-йодат натрия, $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ – хлорид-гипохлорит кальция, а соли, содержащие два химически разных катиона – двойными: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат алюминия-калия, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ – сульфат диаммония-железа(II) и др. Многие подобные соли могут быть получены путем совместной кристаллизации при охлаждении из раствора смеси солей:

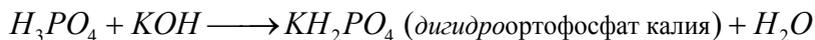
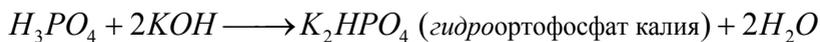


Соли можно рассматривать как продукты взаимодействия соответствующих кислот и оснований. В зависимости от состава различают средние, кислые и основные соли.

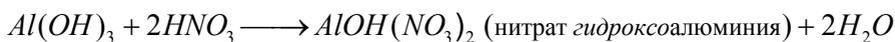
Средние соли представляют собой продукты полного замещения атомов водорода в кислоте на металл (ион аммония) – полной нейтрализации. Так, сульфат натрия представляет собой продукт полной нейтрализации серной кислоты гидроксидом натрия:



Кислые соли представляют собой продукты неполного замещения атомов водорода многоосновных кислот атомами металла (ионами аммония), т.е. продукты неполной нейтрализации кислоты основанием. Одноосновные кислоты не образуют кислых солей, двухосновные кислоты дают одну, трехосновные – две кислые соли:



Основные соли представляют собой продукты неполного замещения гидроксогрупп многокислотных оснований кислотными остатками, т.е. продукты неполной нейтрализации основания кислотой. Однокислотные основания не образуют основных солей, двухкислотные основания дают одну, трехкислотные – две основные соли:



Названия солей состоят из названия аниона кислоты в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Название аниона производят от корня латинского названия кислотообразующего элемента. Если кислотообразующий элемент может иметь только одну степень окисления, то к его названию добавляют суффикс «...ат», например, Na_2SiO_3 – силикат натрия. Если кислотообразующий элемент может проявлять две степени окисления, то для аниона, образованного этим элементом в более высокой степени окисления, применяют суффикс «...ат», а для аниона, образованного этим же элементом в меньшей степени окисления – суффикс «...ит», например, $\text{FeS}^{+6}\text{O}_4$ – сульфат железа(II), $(\text{NH}_4)_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ – сульфит аммония. В случае, если кислотообразующий элемент может проявлять четыре степени окисления, то для высшей из них применяют приставку «пер» совместно с суффиксом «...ат», далее, в порядке снижения степени окисления, – суффиксы «...ат», «...ит» и суффикс «...ит» совместно с приставкой «гипо»: KClO_4 – перхлорат калия, KClO_3 – хлорат калия, KClO_2 – хлорит калия, KClO – гипохлорит калия.

Если молекула кислоты содержит два атома кислотообразующего элемента, то к названию аниона добавляют приставку «ди»; так, соли двуххромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ называют дихроматами, например: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – дихромат калия.

Названия солей бескислородных кислот образуются из названия соответствующего элемента или группы элементов с добавлением суффикса «...ид»: NaBr – бромид натрия, ZnS – сульфид цинка, Na_2Se – селенид натрия, K_2Te – теллурид калия, $\text{Fe}(\text{CN})_2$ – цианид железа(II), AgSCN – роданид серебра(I).

Названия кислых и основных солей образуют подобно названиям средних солей, но добавляют при этом к названию кислой соли приставку «гидро», указывающую на наличие незамещенных атомов водорода, число которых обозначают греческими числительными («ди», «три» и т.д.), а к названиям основных солей – приставку «гидроксо», указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп.

Выше уже были рассмотрены некоторые химические свойства солей. Все рассмотренные реакции представляли собой реакции обмена; еще одним примером реакций такого типа являются реакции взаимодействия между солями. Эти реакции протекают в том случае, если образуется соль, менее растворимая, чем исходные:



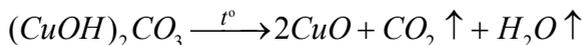
Также соли вступают в окислительно-восстановительные реакции с металлом, более активным, чем металл, которым образована соль:



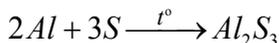
Примеры реакций термического разложения средних солей были приведены при рассмотрении методов получения оксидов. Кислые соли подвергаются термическому разложению с образованием, как правило, средних солей:



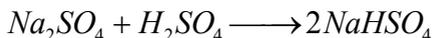
Основные соли при термическом разложении образуют обычно оксиды металлов:



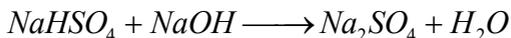
Главные методы получения средних солей были рассмотрены выше. Многие соли бескислородных кислот получают непосредственным соединением металлов с неметаллами, например:



Кислые и основные соли могут быть получены как в результате реакций неполной нейтрализации, так и из соответствующих средних солей:



Перевести кислую соль в среднюю можно добавлением сильного основания:



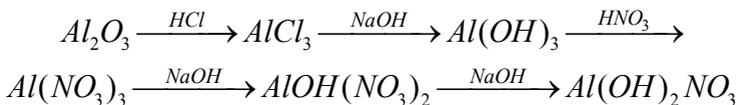
а основную соль в среднюю – добавлением кислоты:



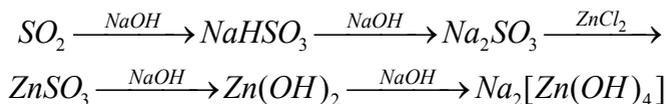
Необходимо отметить, что в большинстве случаев основные соли обладают меньшей, а кислые – большей растворимостью, чем соответствующие средние соли, например, ортофосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$ нерастворим в воде,

гидроортофосфат CaHPO_4 малорастворим, а дигидроортофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – растворимая в воде соль.

Знание химических свойств различных классов соединений позволяет найти естественную (генетическую) связь между отдельными классами, например:



или:



и т.п.

1.2. Основные понятия и законы химии

Атом – это наименьшая химически неделимая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств. **Химический элемент** – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Все химические элементы по их свойствам, т.е. свойствам свободных атомов и образуемых ими простых и сложных веществ, делят на металлические и неметаллические элементы. Условно к неметаллам относят элементы *H, B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, At, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn*; остальные химические элементы считаются металлами.

Молекула – наименьшая частица вещества молекулярного строения, обладающая его химическими свойствами. Молекулы – электрически нейтральные частицы, образованные химически связанными в определенном порядке атомами. **Вещество** – вид материи определенного состава и строения, имеющий характерные, постоянные в данных условиях физические и химические свойства. Каждое вещество обозначается присущей только ему химической формулой. Химическая формула – это условная запись качественного и количественного состава вещества посредством символов химических элементов и числовых индексов. Так, например, химическая формула H_3PO_4 означает, что молекула ортофосфорной кислоты образована тремя атомами водорода, одним атомом фосфора и четырьмя атомами кислорода.

Значения масс атомов и молекул, выраженные в стандартных единицах массы, очень малы, поэтому применять их в повседневной практике неудобно. Приведем в качестве примера абсолютные массы атома углерода и молекулы воды:

$$m(C) = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

$$m(H_2O) = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

Поэтому для удобства было введено понятие об относительной массе атомов и молекул. За одну атомную единицу массы (1 а.е.м.) принята 1/12 часть массы атома изотопа углерода ${}_6C^{12}$:

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{m({}_6C^{12})}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \quad (1)$$

Относительная атомная масса элемента (A_r) – безразмерная величина, представляющая собой отношение средней массы атома данного элемента при его природном изотопном составе к одной атомной единице массы:

$$A_r = \frac{m_{\text{атома}}}{1 \text{ а.е.м.}} \quad (2)$$

Другими словами, относительная атомная масса химического элемента – это число, показывающее, во сколько раз масса одного атома данного элемента больше 1/12 части массы атома изотопа углерода ${}_6C^{12}$. Относительные атомные массы элементов указаны в Периодической системе химических элементов. В расчетах относительные атомные массы элементов принято округлять до целых чисел; исключением является хлор, относительную атомную массу которого считают равной 35,5.

Подобно тому как каждому химическому элементу присуще определенное значение относительной атомной массы, каждое химическое соединение характеризуется относительной молекулярной массой. **Относительная молекулярная масса** (M_r) – безразмерная величина, отношение массы молекулы данного вещества к одной атомной единице массы:

$$M_r = \frac{m_{\text{молекулы}}}{1 \text{ а.е.м.}} \quad (3)$$

Для веществ немолекулярного строения понятие «относительная молекулярная масса» употребляется условно, в таком случае целесообразно использовать термин «формульная масса». Относительные молекулярные массы вычисляются на основании величин относительных атомных масс элементов, атомы которых образуют молекулу. Например, относительная молекулярная масса ортофосфорной кислоты равна:

$$M_r(H_3PO_4) = 3 \cdot A_r(H) + A_r(P) + 4 \cdot A_r(O) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98$$

Химические реакции – это взаимодействие отдельных атомов, молекул или ионов веществ, однако на практике химические реакции проводят с макроколичествами веществ, каждое из которых включает очень большое число простейших химических частиц. Для того чтобы установить соответствие между микро- и макрообластями химии, было введено представление о **количестве вещества** – физико-химической величине, характеризующей макропорцию этого вещества подобно тому, как число частиц характеризует микропорцию вещества. Единицей количества вещества является моль. **Моль** – количество вещества, содержащее столько же формульных единиц (атомов, молекул, ионов, условных молекул кристаллических веществ и др.), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ${}^6\text{C}^{12}$. Число формульных единиц, содержащихся в одном моле любого вещества, одинаково и равно $6,02 \cdot 10^{23}$. Это число носит название **постоянной Авогадро** N_A :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Рассчитать количество вещества (ν , моль) можно по уравнению:

$$\nu = \frac{N}{N_A} \quad (4)$$

где N – число структурных единиц в данной порции вещества.

Молярной массой вещества (M , г/моль) называют массу одного моль вещества; численно она равна относительной молекулярной массе вещества:

$$M = \frac{m}{\nu} \quad (5)$$

Соответственно:

$$\nu = \frac{m}{M} \quad (6)$$

где m – масса вещества, выраженная в граммах.

Большое значение для расчетов химических процессов с участием газообразных веществ имеет **закон Авогадро**: в равных объемах любых газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число частиц. Из закона Авогадро и определения понятия «моль» следует, что при одинаковых физических условиях равные количества любых газообразных веществ занимают равные объемы. Объем, занимаемый при данных условиях одним молем вещества, называют его **молярным объемом** V_m . В частности, при нормальных условиях (н.у.), которым соответствуют температура 273,15 K и давление 101,3 кПа, один моль любого газа занимает объем, равный 22,4 л.

Таким образом, рассчитать количество газообразного вещества можно по уравнению:

$$v = \frac{V}{V_m} \quad (7)$$

где V – объем газа, л; V_m – молярный объем газа, л/моль.

Закон постоянства состава утверждает, что каким бы способом ни было получено вещество, его химический состав остается постоянным. Из закона постоянства состава следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях, поэтому в химию было введено понятие эквивалента.

Эквивалент – это реальная или условная частица вещества, которая может присоединять, высвобождать или другим способом быть эквивалентна атому водорода. Эквивалентом может являться как сама молекула или какая-либо другая формульная единица вещества, так и ее часть. Число, показывающее, какая часть молекулы или другой частицы вещества соответствует эквиваленту, называется **фактором эквивалентности** $f_{\text{Э}}$. Фактор эквивалентности – безразмерная величина, меньшая или равная 1, численно равная эквиваленту. Фактор эквивалентности химического элемента в соединении определяется по уравнению:

$$f_{\text{Э}}(\text{элемента}) = \frac{1}{\text{В}(\text{Э})} \quad (8)$$

где $\text{В}(\text{Э})$ – валентность данного элемента в данном соединении. Например, факторы эквивалентности свинца в составе оксидов свинца(II) и свинца(IV) равны соответственно:

$$f_{\text{Э}}(\text{Pb в PbO}) = \frac{1}{\text{В}(\text{Pb})} = \frac{1}{2}$$

$$f_{\text{Э}}(\text{Pb в PbO}_2) = \frac{1}{\text{В}(\text{Pb})} = \frac{1}{4}$$

Фактор эквивалентности простого вещества может быть определен по уравнению:

$$f_{\text{Э}}(\text{простого вещества}) = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot \text{В}(\text{Э})} \quad (9)$$

где $n(\text{Э})$ – число атомов данного элемента в молекуле простого вещества. В качестве примера вычислим факторы эквивалентности молекул водорода, кислорода и азота:

$$f_{\text{Э}}(H_2) = \frac{1}{n(H) \cdot B(H)} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}$$

$$f_{\text{Э}}(O_2) = \frac{1}{n(O) \cdot B(O)} = \frac{1}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4}$$

$$f_{\text{Э}}(N_2) = \frac{1}{n(N) \cdot B(N)} = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}$$

Фактор эквивалентности оксида некоторого элемента рассчитывается по уравнению, аналогичному (9):

$$f_{\text{Э}}(\text{оксида}) = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})} \quad (10)$$

Например, фактор эквивалентности оксида хлора(VII) равен:

$$f_{\text{Э}}(Cl_2O_7) = \frac{1}{n(Cl) \cdot B(Cl)} = \frac{1}{2 \cdot 7} = \frac{1}{14}$$

Вычислить фактор эквивалентности соли можно, воспользовавшись уравнением:

$$f_{\text{Э}}(\text{соли}) = \frac{1}{n(M) \cdot B(M)} = \frac{1}{n(A) \cdot B(A)} \quad (11)$$

в котором $n(M)$ и $B(M)$ – число атомов и валентность металла (в случае иона аммония валентность иона равна 1), $n(A)$ и $B(A)$ – число и валентность кислотных остатков, например:

$$f_{\text{Э}}(K_3PO_4) = \frac{1}{n(K^+) \cdot B(K^+)} = \frac{1}{n(PO_4^{3-}) \cdot B(PO_4^{3-})} = \frac{1}{3 \cdot 1} = \frac{1}{1 \cdot 3} = \frac{1}{3}$$

Факторы эквивалентности кислот и оснований в случае протекания химической реакции определяются по фактической основности (кислотности) кислоты (основания):

$$f_{\text{Э}}(\text{кислоты}) = \frac{1}{n(H^+)} \quad (12)$$

$$f_{\text{Э}}(\text{основания}) = \frac{1}{n(OH^-)} \quad (13)$$

здесь $n(H^+)$ и $n(OH^-)$ – число отданных кислотой в ходе реакции ионов водорода и отданных основанием в ходе реакции гидроксид-ионов. Например, в

случае полной нейтрализации угольной кислоты ее фактор эквивалентности будет равен $\frac{1}{2}$:



$$f_{\text{Э}}(H_2CO_3) = \frac{1}{n(H^+)} = \frac{1}{2}$$

а в случае неполной нейтрализации – единице:



$$f_{\text{Э}}(H_2CO_3) = \frac{1}{n(H^+)} = \frac{1}{1} = 1$$

Фактор эквивалентности иона определяется с учетом его заряда z :

$$f_{\text{Э}}(\text{иона}) = \frac{1}{|z|} \quad (14)$$

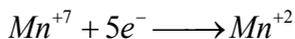
например:

$$f_{\text{Э}}(PO_4^{3-}) = \frac{1}{|-3|} = \frac{1}{3}$$

В случае окислительно-восстановительных реакций фактор эквивалентности окислителя (восстановителя) определяется по числу электронов (n_{e^-}), участвующих в процессе восстановления (окисления):

$$f_{\text{Э}}(\text{окислителя/восстановителя}) = \frac{1}{n_{e^-}} \quad (15)$$

Так, для процесса восстановления:



фактор эквивалентности окислителя равен:

$$f_{\text{Э}}(Mn^{+7}) = \frac{1}{n_{e^-}} = \frac{1}{5}$$

Эквивалент, как реальная или условная частица, может быть охарактеризован эквивалентным количеством вещества, эквивалентной массой и эквивалентным объемом.

Эквивалентное количество вещества (количество вещества эквивалентов) $\nu_{\text{э}}$ показывает, сколько моль эквивалентов вещества содержится в данном количестве этого вещества:

$$\nu_{\text{э}}(\text{моль}) = \frac{V}{f_{\text{э}}} \quad (16)$$

Эквивалентная масса (молярная масса эквивалента) вещества $M_{\text{э}}$ – это масса одного моль эквивалентов этого вещества:

$$M_{\text{э}}(\text{г/моль}) = M \cdot f_{\text{э}} \quad (17)$$

Если молярная масса – это неизменная величина, характеризующая индивидуальное вещество, то эквивалентная масса вещества зависит от конкретной реакции, в которой принимает участие данное вещество. Например, в рассмотренных выше реакциях полной и неполной нейтрализации угольной кислоты ее эквивалентная масса равна 31 г/моль в случае полной нейтрализации и 62 г/моль – в случае неполной нейтрализации:

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = M(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 62 \text{ г/моль} \cdot \frac{1}{2} = 31 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = M(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 62 \text{ г/моль} \cdot 1 = 62 \text{ г/моль}$$

Эквивалентная масса сложного вещества равна сумме эквивалентных масс образующих его составных частей:

$$M_{\text{э}}(\text{оксида}) = M_{\text{э}}(\text{элемента}) + M_{\text{э}}(\text{O}) = M_{\text{э}}(\text{элемента}) + 8 \quad (18)$$

$$M_{\text{э}}(\text{соли}) = M_{\text{э}}(\text{металла}) + M_{\text{э}}(\text{кислотного остатка}) \quad (19)$$

$$M_{\text{э}}(\text{основания}) = M_{\text{э}}(\text{металла}) + M_{\text{э}}(\text{OH}^-) = M_{\text{э}}(\text{металла}) + 17 \quad (20)$$

$$M_{\text{э}}(\text{кислоты}) = M_{\text{э}}(\text{H}^+) + M_{\text{э}}(\text{кисл. остатка}) = 1 + M_{\text{э}}(\text{кисл. остатка}) \quad (21)$$

Эквивалентный объем (молярный объем эквивалента) вещества $V_{\text{э}}$ – это объем, занимаемый одним моль эквивалентов вещества:

$$V_{\text{э}}(\text{л/моль}) = V_m \cdot f_{\text{э}} \quad (22)$$

Закон эквивалентов утверждает, что вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах, т.е.:

$$\nu_{\text{э}}(\text{реагента } 1) = \dots = \nu_{\text{э}}(\text{реагента } k) = \nu_{\text{э}}(\text{продукта } 1) = \dots = \nu_{\text{э}}(\text{продукта } n)$$

Или:

$$V_{\text{Э}1} = V_{\text{Э}2} \quad (23)$$

где 1 и 2 – любые вещества, связанные уравнением химической реакции.

С учетом уравнений (16), (6), (17), а также (7) и (22), на основании закона эквивалентов (23) получим соответственно:

$$\frac{m_1}{M_{\text{Э}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{Э}2}} \quad (24) \quad \text{и} \quad \frac{V_1}{V_{\text{Э}1}} = \frac{V_2}{V_{\text{Э}2}} \quad (25)$$

или, после преобразования:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}1}}{M_{\text{Э}2}} \quad (26) \quad \text{и} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{Э}1}}{V_{\text{Э}2}} \quad (27)$$

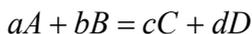
Таким образом, из закона эквивалентов следует, что массы (объемы) реагирующих и образующихся веществ пропорциональны молярным массам (молярным объемам) их эквивалентов.

1.3. Химические реакции

Химическая реакция – это превращение одного или нескольких исходных веществ (реагентов) в отличные от них по химическому составу и(или) строению вещества (продукты реакции). Химические реакции всегда сопровождаются физическими эффектами: поглощением и выделением энергии, например, в виде тепла, изменением агрегатного состояния реагентов, изменением окраски реакционной смеси и др. Именно по этим физическим эффектам часто судят о протекании химических реакций.

В ходе химических реакций выполняется **закон сохранения массы**: масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции. Закон сохранения массы находит свое объяснение в том, что при протекании химической реакции происходит только перегруппировка атомов, а число атомов и масса каждого атома остаются неизменными.

Соотношение между количествами вступающих в реакцию реагентов и образующихся в результате реакции продуктов реакции называют стехиометрией реакции. Так, если a моль вещества A реагирует с b моль вещества B , в результате чего образуется c моль вещества C и d моль вещества D , то уравнение:

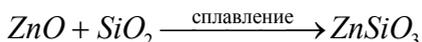
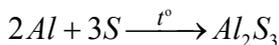


называется химическим уравнением данной реакции, а числа a , b , c и d – стехиометрическими коэффициентами. На микроуровне стехиометрические коэффициенты показывают, сколько химически одинаковых частиц участвует в реакции. Подбор стехиометрических коэффициентов в уравнении химической

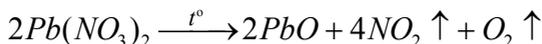
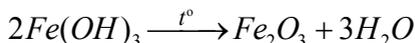
реакции основан на том, что сумма атомов каждого элемента не изменяется при протекании химической реакции; это положение вытекает из закона сохранения массы.

По количеству и составу реагентов и продуктов различают реакции:

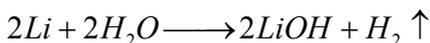
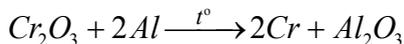
▪ **соединения** – реакции, в ходе которых из нескольких простых или сложных веществ образуется сложное вещество, например:



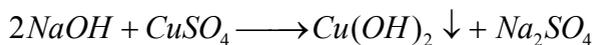
▪ **разложения** – реакции, в ходе которых из сложного вещества образуется несколько других простых или сложных веществ, например:



▪ **замещения** – реакции, в ходе которых в результате взаимодействия простого и сложного вещества образуется другое простое и другое сложное вещество, например:



▪ **обмена** – реакции, в ходе которых в результате взаимодействия двух сложных веществ образуется два других сложных вещества, например:



Вопросы и задания для самопроверки

1. Приведите примеры известных вам аллотропных модификаций различных химических элементов.

2. Какие несолеобразующие оксиды вам известны?

3. По какому принципу солеобразующие оксиды относят к основным, кислотным или амфотерным? Приведите по три примера оксидов разного характера.

4. Составьте формулы оксидов железа(III), никеля(II), селена(VI), стронция, бора. Укажите характер кислотно-основных свойств каждого из оксидов.

5. Перечислите важнейшие химические свойства основных, кислотных и амфотерных оксидов, проиллюстрировав их уравнениями соответствующих реакций.

6. Приведите наиболее общие методы получения оксидов, в качестве примеров запишите уравнения соответствующих химических реакций.

7. Какие химические вещества называют щелочами? Перечислите все известные вам щелочи.

8. Перечислите важнейшие химические свойства оснований, проиллюстрировав их уравнениями соответствующих реакций.

9. Приведите наиболее общие методы получения оснований, в качестве примеров запишите уравнения соответствующих химических реакций.

10. Какие классификационные признаки кислот вам известны? Приведите примеры различных классификаций кислот.

11. Перечислите важнейшие химические свойства кислот, проиллюстрировав их уравнениями соответствующих реакций.

12. Приведите наиболее общие методы получения кислот, в качестве примеров запишите уравнения соответствующих химических реакций.

13. Составьте формулы кислот, ангидридами которых являются: оксид мышьяка(V), оксид хрома(VI), оксид азота(III), оксид марганца(VII), оксид хлора(I). Назовите эти кислоты.

14. Дайте общую характеристику химических свойств амфотерных гидроксидов.

15. Что такое реакции нейтрализации? К какому типу химических взаимодействий они относятся? Что такое реакции неполной нейтрализации?

16. По какому принципу соли относят к средним, кислым или основным? Приведите по три примера солей разного типа.

17. Перечислите важнейшие химические свойства солей, проиллюстрировав их уравнениями соответствующих реакций.

18. Приведите наиболее общие методы получения солей, в качестве примеров запишите уравнения соответствующих химических реакций.

19. Сформулируйте основные принципы номенклатуры оксидов, оснований, кислот и солей.

20. Составьте уравнения реакций между следующими веществами и назовите продукты реакций: оксид хлора(VII) и вода; сульфат висмута(III) и сульфид аммония; хлорид кадмия и гидроксид натрия; германиевая кислота и гидроксид калия; гидроксид цинка и гидроксид рубидия.

21. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: гидроксид меди(II) \rightarrow нитрат гидроксомеди(II) \rightarrow нитрат меди(II) \rightarrow гидроксид меди(II) \rightarrow оксид меди(II) \rightarrow хлорид меди(II).

22. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: сульфид натрия \rightarrow сероводородная кислота \rightarrow

гидросульфид лития → сульфид лития → сероводородная кислота → сульфид свинца(II).

23. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: оксид алюминия → сульфат алюминия → сульфат гидроксиалюминия → сульфат дигидроксиалюминия → гидроксид алюминия → гексагидроксиалюминат натрия.

24. Приведите определения понятий «относительная атомная масса» и «относительная молекулярная масса». Поясните смысл слова «относительная». Имеют ли размерность эти величины?

25. Вычислите абсолютную массу молекулы серной кислоты в граммах.

26. Что в химии подразумевают под количеством вещества? Дайте определение понятия «моль». Какие способы вычисления количества вещества вам известны?

27. Что такое эквивалент? Как можно вычислить эквивалентное количество вещества, эквивалентную массу и эквивалентный объем?

28. Вычислите эквивалентную массу хлора в следующих соединениях: $CuCl_2$, $NaClO$, $LiClO_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $KClO_4$, Cl_2O_5 .

29. Вычислите эквивалентную массу гидроксида хрома(III) в реакции образования хлорида дигидроксиохрома(III). Составьте уравнение соответствующей реакции.

30. Вычислите эквивалентную массу ортомышьяковой кислоты в реакции образования дигидроортоарсената калия. Составьте уравнение соответствующей реакции.

31. На основании каких фундаментальных законов химии выполняются расчеты по уравнениям химических реакций? Приведите их формулировки.

32. Сколько граммов оксида алюминия образуется при окислении алюминия массой 0,54 г? Какой объем кислорода (н.у.) израсходуется в этой реакции?

33. Какой объем (н.у.) оксида азота(II) образуется в результате взаимодействия $36 \cdot 10^{23}$ молекул азота с кислородом?

34. В раствор, содержащий 22,4 г сульфата меди(II), внесли 7,8 г цинка. Рассчитайте массу меди, которая выделится при этом из раствора.

35. В 2,48 г оксида некоторого одновалентного металла содержится 1,84 г этого металла. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Чему равна относительная атомная масса этого металла?

36. Приведите примеры реакций соединения, разложения, замещения и обмена.

2. Строение атома и Периодическая система химических элементов

2.1. Современные представления о строении атома

В основе современной теории строения атома лежат следующие представления. Каждый атом состоит из ядра и электронной оболочки – совокупности электронов. Между положительно заряженным атомным ядром и отрицательно заряженными электронами действуют силы электростатического притяжения. Атом электрически нейтрален: число элементарных отрицательных зарядов в оболочке атома равно числу элементарных положительных зарядов в ядре.

Электрон как частица обладает массой покоя и несет отрицательный электрический заряд (таблица 2). Абсолютное, без учета знака, значение этого заряда называют элементарным электрическим зарядом.

Геометрический размер атома, условно описываемый диаметром его электронной оболочки, имеет порядок 10^{-10} м, а диаметр атомного ядра – порядок 10^{-14} м, т.е. по размеру ядро в 10000 раз меньше, чем атом. Масса атома сосредоточена в его ядре.

Ядра атомов состоят из нуклонов. Существует два вида нуклонов: протон, который несет элементарный положительный заряд, и не имеющий электрического заряда нейтрон (таблица 2). Заряд атомных ядер определяется только числом протонов, это число называется зарядовым числом Z и численно равно порядковому номеру элемента в Периодической системе химических элементов. Количество нейтронов в ядре называется его изотопическим числом N . Масса атомного ядра определяется суммарным числом протонов и нейтронов; полное количество нуклонов в ядре называется его массовым числом A :

$$A = Z + N \quad (28)$$

Разновидности атомов одного химического элемента с разным количеством нейтронов в ядре и, вследствие этого, разной массой, называются **изотопами** данного элемента. В природе встречаются элементы, имеющие только один стабильный изотоп. Такие элементы называют изотопно-чистыми. В современной Периодической системе насчитывается девятнадцать изотопно-чистых элементов: бериллий *Be*, фтор *F*, натрий *Na*, алюминий *Al*, фосфор *P*, скандий *Sc*, марганец *Mn*, кобальт *Co*, мышьяк *As*, иттрий *Y*, ниобий *Nb*, родий *Rh*, йод *I*, цезий *Cs*, празеодим *Pr*, тербий *Tb*, гольмий *Ho*, тулий *Tm*, золото *Au*. Остальные природные элементы представляют собой смесь двух или более изотопов; такие элементы называют изотопно-смешанными, их в Периодической системе большинство. Например, химический элемент углерод представляет собой совокупность атомов двух стабильных изотопов углерода – C^{12} (98,93%) и C^{13} (1,07%); в атмосфере присутствует также радиоактивный изо-

топ углерода C^{14} ($2 \cdot 10^{-10} \%$). Искусственно получен ряд короткоживущих изотопов углерода с массовыми числами от 8 до 22.

Значения относительных атомных масс изотопно-смешанных элементов отвечают природной смеси изотопов и являются усредненными по содержанию изотопов, поэтому для многих элементов они сильно отклоняются от целочисленных значений.

Таблица 2. Субатомные частицы

Частица	Заряд		Масса покоя	
	Кл	условные единицы	кг	а.е.м.
Электрон (e^-)	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,100 \cdot 10^{-31}$	0,00055
Протон (p^+)	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,00728
Нейтрон (n^0)	0	0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,00866

Квантово-механическая теория строения атома рассматривает атом как систему микрочастиц, не подчиняющихся законам классической механики и основывается на представлении о двойственной корпускулярно-волновой природе электрона. Электрон может вести себя и как частица, и как волна. Подобно частице электрон обладает определенной массой и зарядом. В то же время движущийся электрон проявляет волновые свойства, например, способность к дифракции. Длина волны электрона λ и его скорость v связаны соотношением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (29)$$

где m – масса электрона, h – постоянная Планка, равная $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Для электрона невозможно одновременно точно измерить координату и скорость. Чем точнее измерена скорость, тем больше неопределенность в координате и наоборот. Математическим выражением принципа неопределенности Гейзенберга служит соотношение:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (30)$$

где Δx и Δp – неопределенности (среднеквадратичные отклонения) в определении координаты x и импульса p соответственно, \hbar – постоянная Дирака, или приведенная постоянная Планка, равная $h/2\pi$.

Математический аппарат волновой механики в применении к модели атома очень сложен и поэтому здесь не приводится. Нас в первую очередь интересует не столько методы решения математических уравнений, описывающих состояние электронов в атоме, сколько полученные в ходе их решения

выводы. Именно эти выводы изложены ниже, они отвечают, хотя и приближенно, на вопросы о том, каковы энергия и местонахождение электрона в атоме. Между теоретически полученными ответами и результатами эксперимента наблюдается удовлетворительное совпадение, что свидетельствует о ценности таких представлений.

Согласно принципу неопределенности Гейзенберга невозможно определить траекторию движения электронов в атоме. Электрон может находиться в любой части околоядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова. Область пространства вокруг ядра атома, в которой вероятность пребывания электрона не менее 90%, называют **атомной орбиталью**. Графически атомную орбиталь изображают в виде граничной поверхности, очерчивающей область, где вероятность появления электрона наибольшая, иначе говоря, электронная плотность максимальна. Атомные орбитали имеют различные размеры, форму, ориентацию в пространстве. Каждая атомная орбиталь характеризуется тремя квантовыми числами.

Главное квантовое число n определяет энергетический уровень электрона в атоме и, соответственно, размер и энергию атомной орбитали. Главное квантовое число теоретически может принимать любые положительные целочисленные значения; чем больше значение n , тем выше энергия и больше размер атомной орбитали. Фактически, для электронов в невозбужденных атомах n принимает значения от 1 до 7, при этом максимальное его значение соответствует номеру периода в Периодической системе химических элементов, к которому относится данный элемент. Совокупность электронов в атоме, характеризующихся одним и тем же значением n , образует **энергетический уровень**.

Орбитальное квантовое число l (иногда его называют побочным) определяет форму атомной орбитали. Квантово-механические расчеты показывают, что в многоэлектронных атомах энергия электронов одного уровня, заполняющих атомные орбитали разного вида, неодинакова. Каждый энергетический уровень, за исключением первого, расщепляется на такое число энергетических подуровней, сколько видов орбиталей включает этот уровень. Совокупность атомных орбиталей одинаковой формы (с одинаковым значением l) на данном энергетическом уровне образует **энергетический подуровень**. Для каждого n разрешены целочисленные значения l от 0 до $(n - 1)$. Численные значения l принято обозначать следующими буквенными символами:

Значение l	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение	s	p	d	f	g

В этом случае говорят о s -, p -, d -, f - и g -орбиталях. Однако для всех известных элементов атомные g -орбитали не заполняются электронами.

Согласно квантово-механическим расчетам s -орбитали имеют форму шара, p -орбитали – форму гантели, d -орбитали – форму четырехлепестковой розетки, а f - и g -орбитали – еще более сложные формы (рис. 1). Соответственно, электроны, состояние которых описывается орбиталью сферической формы, называют s -электронами, электроны, образующие при движении электронные облака гантелеобразной формы – p -электронами и т.п.

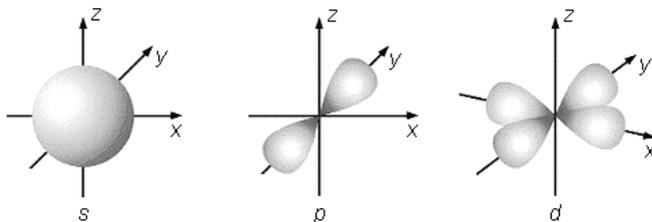


Рис. 1. Формы электронных облаков s -, p - и d -орбиталей

Число энергетических подуровней на каждом уровне соответствует номеру энергетического уровня: первый энергетический уровень включает только s -подуровень, второй энергетический уровень – s - и p -подуровни, третий энергетический уровень – s -, p - и d -подуровни и т.д. (рис. 2).

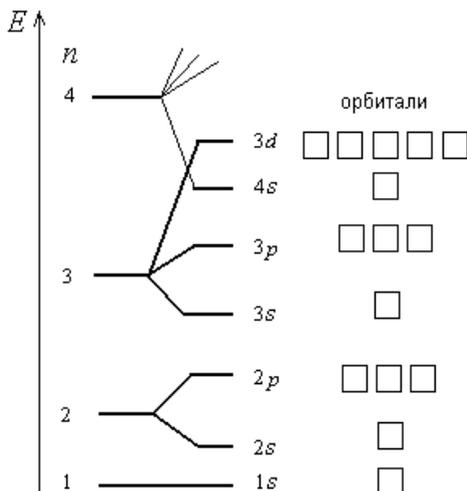


Рис. 2. Распределение атомных орбиталей по энергиям

Орбитальное квантовое число характеризует, помимо формы атомной орбитали, также орбитальный момент – момент импульса электрона при его вращении вокруг ядра.

Движение электрона в околоядерном пространстве вызывает появление магнитного поля. **Магнитное квантовое число m_l** определяет ориентацию орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля. Оно может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Число возможных значений m_l зависит от орбитального квантового числа и равно $(2l + 1)$.

Магнитное квантовое число характеризует величину проекции вектора орбитального момента на выделенное направление. Магнитное квантовое число, точнее, количество его значений, определяет число орбиталей для данного энергетического подуровня. Например, для p -орбитали $l = 1$, следовательно, магнитное квантовое имеет три значения: $-1, 0$ и $+1$, чему соответствует три возможных взаимно перпендикулярных способа ориентации p -орбиталей в пространстве, по осям x, y и z (рис. 3).

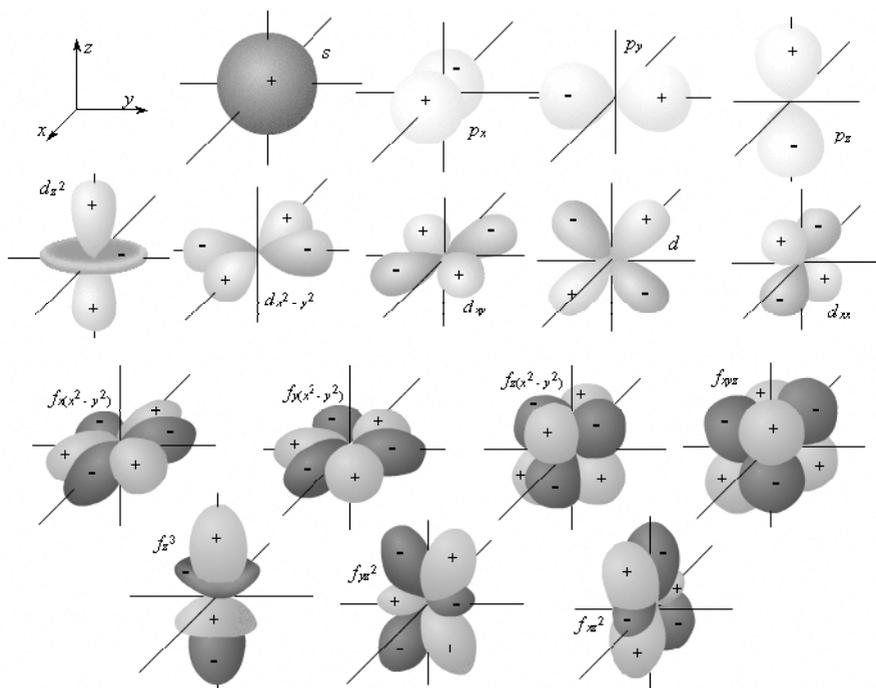


Рис. 3. Ориентация атомных орбиталей в пространстве

В соответствии с этим, при построении электронных конфигураций атомов на каждом из подуровней изображают столько атомных орбиталей, сколько значений может иметь магнитное квантовое число (рис. 2). Все атомные орбитали, принадлежащие одному подуровню данного энергетического уровня, т.е. имеющие одинаковые значения квантовых чисел n и l , имеют одинаковую энергию в отсутствие магнитного поля и называются вырожденными.

Электрон, занимающий определенную атомную орбиталь, характеризуется тремя квантовыми числами (n , l и m_l), описывающими эту орбиталь, а также четвертым квантовым числом, которое характеризует спин электрона – квантово-механическое свойство этой элементарной частицы. Под общим понятием «спин» объединяют собственные магнитный и механический моменты электрона.

Спиновое квантовое число m_s соответствует двум возможным ориентациям магнитного момента электрона в магнитном поле: вдоль или против силовых линий. Спиновое квантовое число электрона может принимать только два значения, в квантовой механике они приняты равными $+1/2$ и $-1/2$.

Распределение электронов по атомным орбиталям в основном (невозбужденном, стационарном) состоянии атома называется его электронной конфигурацией. Для схематического изображения электронных конфигураций применяются квантовые ячейки Хунда; в таких схемах клеточка обозначает атомную орбиталь, а стрелка – электрон. В зависимости от того, какой энергетический подуровень в атоме заполняется последним, все химические элементы делятся на электронные семейства s -, p -, d - и f -элементов.

Закономерность заполнения атомных орбиталей определяется принципом запрета, известным как **принцип Паули**: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел. Другими словами, в атоме не могут одновременно находиться два электрона в тождественных состояниях. Из принципа Паули следует, что:

- при заданных квантовых числах n , l и m_l на одной и той же атомной орбитали не могут находиться электроны с одинаковыми спинами:

$\boxed{\uparrow\downarrow}$ – разрешенная конфигурация $\boxed{\uparrow\uparrow}$ – запрещенная конфигурация

- каждая атомная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами;

- максимально возможная емкость энергетического подуровня – $2 \cdot (2l+1)$ электронов;

- максимально возможная емкость энергетического уровня – $2n^2$ электронов.

Заселение электронных оболочек атомов происходит в соответствии с принципом минимума энергии, согласно которому в невозбужденном атоме в первую очередь заполняются орбитали с наименьшей энергией, и подчиняется правилу Хунда и правилу Клечковского.

Согласно **правилу Хунда** в наиболее устойчивом состоянии атома электроны располагаются в пределах энергетического подуровня так, чтобы их суммарный спин был максимален; иначе говоря, устойчивому состоянию атома соответствует максимально возможное число неспаренных электронов на подуровне, ведь суммарный спин спаренных электронов равен нулю:

$\uparrow\downarrow \parallel \parallel$ не соответствует правилу Хунда

$$\sum m_s = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

$\uparrow \parallel \uparrow \parallel \parallel$ соответствует правилу Хунда

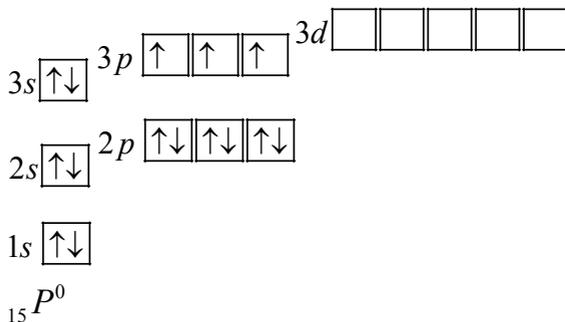
$$\sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

В соответствии с **правилом Клечковского** атомные орбитали заполняются электронами в порядке возрастания суммы $(n + l)$, поскольку именно в таком порядке происходит возрастание энергии подуровней; при одинаковых значениях суммы $(n + l)$ сначала заполняются орбитали с наименьшим значением n (таблица 3).

Таблица 3. Порядок заполнения энергетических подуровней

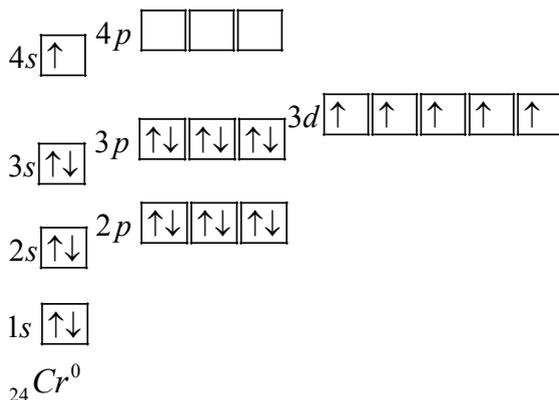
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1
$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6

Изобразим полную электронную конфигурацию атома фосфора, опираясь на рассмотренные выше принципы и правила. Порядковый номер фосфора в Периодической системе химических элементов – 15. Это означает, что заряд ядер его атомов равен +15 и, следовательно, атом фосфора содержит 15 электронов. Так как фосфор – элемент третьего периода, внешним энергетическим уровнем для его атомов является уровень с главным квантовым числом $n = 3$ (третий уровень):



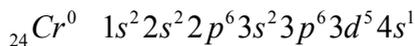
Как у всех элементов группы VA, на внешнем энергетическом уровне атома фосфора находится пять электронов, а именно два s - и три p -электрона. Поскольку в атоме фосфора последним заселяется p -подуровень, фосфор относится к электронному семейству p -элементов.

У атомов некоторых химических элементов побочных подгрупп последовательность заполнения электронами атомных орбиталей нарушается, наблюдается «провал» электрона: электрон с внешнего s -подуровня переходит на d -предвнешний подуровень для того, чтобы он оказался или наполовину завершенным, как в случае атомов хрома Cr ($3d^5 4s^1$) и молибдена Mo ($4d^5 5s^1$), или завершенным, как у атомов меди Cu ($3d^{10} 4s^1$), серебра Ag ($4d^{10} 5s^1$), золота Au ($5d^{10} 6s^1$). Это связано с повышенной устойчивостью наполовину и, особенно, полностью завершенных подуровней:



«Провал» электрона наблюдается и у атомов некоторых других d -элементов.

Электронная конфигурация атома может быть также изображена в виде его электронной формулы. Так, электронную формулу атома хрома можно записать следующим образом:



Часто вместо громоздких полных электронных формул записывают сокращенные электронные формулы атомов элементов. Для их составления выделяют часть электронной формулы, соответствующую электронной формуле атома благородного газа предшествующего периода, и заменяют символом этого элемента в квадратных скобках. Выделенную часть электронной формулы называют атомным остовом:



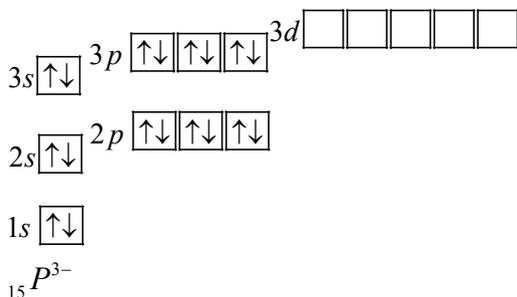
Так, в сокращенной электронной формуле атома хрома символ $[\text{Ar}]$ заменяет полную электронную формулу аргона, т.е. остов атома хрома.

Запись электронной формулы атома в виде остова с последующими заполняющимися орбиталями весьма удобна, так как остовы атомов не изменяются при протекании химических реакций. Записанные после условного обозначения атомного остова электроны называются валентными.

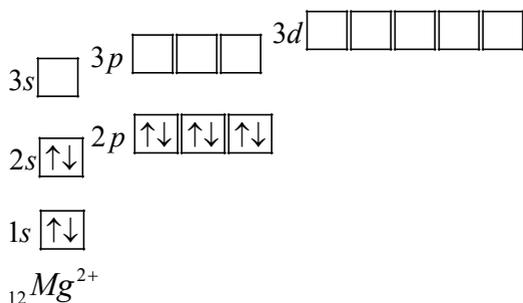
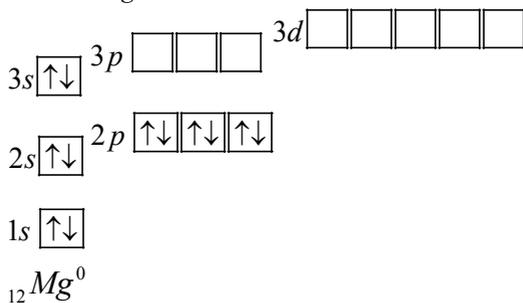
У элементов главных подгрупп n -го периода **валентные электроны** находятся на ns - и np -подуровнях, т.е. валентными являются электроны только внешнего энергетического уровня. У элементов побочных подгрупп n -го периода валентные электроны находятся на ns - и $(n-1)d$ -подуровнях в случае d -элементов и на ns -, $(n-1)d$ - и $(n-2)f$ -подуровнях в случае f -элементов, т.е. валентными являются электроны не только внешнего, но также и определенных предвнешних энергетических подуровней. Например, валентными электронами атома фосфора – элемента главной подгруппы – являются $3s^2 3p^3$ -электроны, в то время как валентными электронами атома хрома, элемента побочной подгруппы, являются $3d^5 4s^1$ -электроны.

При построении электронных конфигураций простых ионов следует руководствоваться теми же правилами и принципами, что и при построении электронных конфигураций атомов. При этом нужно иметь в виду, что ионы – электрически заряженные частицы, образующиеся из атома в результате потери или присоединения одного или нескольких электронов, и учитывать это при заполнении квантовых ячеек электронами.

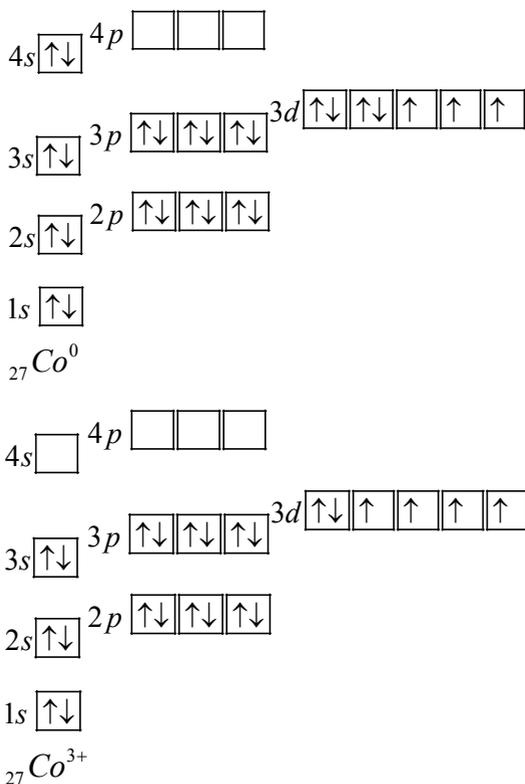
Так, электронная конфигурация аниона P^{3-} отличается от электронной конфигурации атома фосфора P^0 тем, что в отрицательно заряженном ионе содержится большее число электронов, чем в соответствующем атоме, в данном случае, на три электрона больше:



В процессе образования катиона атом теряет один или более электронов со своей электронной оболочки, при этом обычно последовательность отрыва электронов обратна последовательности заселения орбиталей электронами. Так, при образовании иона Mg^{2+} уходят два электрона с внешнего $3s$ -подуровня атома магния Mg^0 :



Однако элементы, в атомах которых заселяются d -орбитали, являются исключением – в первую очередь они теряют не d -, а s -электроны. Например, чтобы образовался ион Co^{3+} атом кобальта Co^0 должен утратить три электрона. При этом сначала уходят два электрона с $4s$ -подуровня, а затем – еще один электрон с достраивающегося $3d$ -подуровня:



Ряды, включающие нейтральный атом и ионы с таким же числом электронов, как и у нейтрального атома, называют **изоэлектронными**. Так, например, изоэлектронными атому аргона *Ar* являются ионы, содержащие на внешнем, третьем, энергетическом уровне восемь электронов, а именно:

- Cl^- , так как хлор – элемент VIIA группы третьего периода; его атомы имеют семь электронов на внешнем энергетическом уровне, при добавлении еще одного электрона у иона Cl^- на внешнем уровне оказывается восемь электронов, как у атома аргона;

- S^{2-} , так как сера – элемент VIA группы того же периода; атомы серы имеют шесть электронов на внешнем энергетическом уровне, при добавлении двух электронов к атому серы у образующегося иона S^{2-} на внешнем энергетическом уровне также оказывается восемь электронов. Аналогично, изоэлектронными атому аргона являются анионы P^{3-} и Si^{4-} ;

- K^+ , так как калий – элемент IA группы следующего, четвертого, периода; его атомы имеют один электрон на четвертом, внешнем, энергетиче-

ском уровне, при потере которого образуются ионы K^+ , не имеющие на внешнем уровне электронов. Тогда на последнем заполненном, третьем, уровне находятся восемь электронов. Аналогичным образом можно показать, что изоэлектронными атому аргона являются также катионы Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} .

2.2. Периодический закон и основа периодической классификации химических элементов

В современной формулировке **Периодический закон** гласит: свойства элементов, а также свойства образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величин зарядов атомных ядер. Это означает, что в последовательности элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов их атомных ядер, периодически встречаются элементы со сходными свойствами. Главной причиной такой периодичности является периодическое появление однотипных электронных конфигураций внешних электронных оболочек с ростом зарядов ядер атомов элементов. Проиллюстрируем данное утверждение сокращенными электронными формулами атомов элементов второго и третьего периодов Периодической системы в основном состоянии (таблица 4).

Таблица 4. Строение внешних электронных оболочек атомов элементов второго и третьего периодов Периодической системы

Группа	Период	
	2	3
I	${}_3Li [He]2s^1$	${}_{11}Na [Ne]3s^1$
II	${}_4Be [He]2s^2$	${}_{12}Mg [Ne]3s^2$
III	${}_5B [He]2s^22p^1$	${}_{13}Al [Ne]3s^23p^1$
IV	${}_6C [He]2s^22p^2$	${}_{14}Si [Ne]3s^23p^2$
V	${}_7N [He]2s^22p^3$	${}_{15}P [Ne]3s^23p^3$
VI	${}_8O [He]2s^22p^4$	${}_{16}S [Ne]3s^23p^4$
VII	${}_9F [He]2s^22p^5$	${}_{17}Cl [Ne]3s^23p^5$
VIII	${}_{10}Ne [He]2s^22p^6$	${}_{18}Ar [Ne]3s^23p^6$

Графическим выражением периодического закона является Периодическая система химических элементов, в которой химические элементы располагаются в порядке возрастания зарядов ядер их атомов.

Период – это горизонтальная последовательность элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов атомных ядер, которая начинается ще-

лочным металлом (в случае первого периода – водородом) и заканчивается благородным газом.

Подразделение элементов на группы и подгруппы обусловлено составом и структурой внешних энергетических уровней, заполненных валентными электронами – электронами, участвующими в образовании химических связей. Количество валентных электронов атомов элемента, как правило, совпадает с номером группы Периодической системы, к которой относится элемент. Каждая группа подразделяется на главную и побочную подгруппы. Подгруппа – это совокупность элементов, обладающих химическим сходством вследствие сходных электронных конфигураций валентного слоя их атомов. Между элементами одной подгруппы достигается значительное сходство, но не идентичность свойств. Между элементами разных подгрупп одной и той же группы сходство достигается в состояниях, отвечающих их максимальной степени окисления. Главные подгруппы Периодической системы химических элементов образованы элементами *s*- и *p*-электронных семейств, побочные подгруппы – элементами *d*- и *f*-электронных семейств.

В периодах происходит увеличение заряда ядра атомов элементов, однако число заполняющихся энергетических уровней остается неизменным, вследствие чего электронная оболочка испытывает более сильное притяжение ядра, что приводит в целом к уменьшению атомных радиусов; исключение составляют инертные газы.

В подгруппах по мере возрастания числа заполняющихся энергетических уровней атомные радиусы увеличиваются; в главных подгруппах эта тенденция выражена сильнее, чем в побочных.

Периодическое изменение атомных радиусов приводит к периодичности целого ряда важных характеристик атомов.

Энергия, или **потенциал ионизации** (I , кДж/моль или эВ) – энергия, необходимая для удаления электрона из атома, иона, радикала или молекулы на бесконечно большое расстояние. Энергия ионизации является мерой способности атомов элементов окисляться (отдавать электроны), т.е. выступать в роли восстановителя. Увеличение энергии ионизации приводит к ослаблению металлических (восстановительных) свойств элементов и усилению неметаллических (окислительных) свойств.

При затрате достаточной энергии можно оторвать от атома два, три и более электронов. Поэтому говорят о первом потенциале ионизации I_1 , втором потенциале ионизации I_2 и т.д. По мере последовательного удаления электронов от атома положительный заряд образующегося иона возрастает, поэтому для отрыва каждого последующего электрона требуется большая затрата энергии, т.е. последовательные потенциалы ионизации возрастают (таблица 5).

Таблица 5. Последовательные потенциалы ионизации атомов (ионов) некоторых элементов второго периода Периодической системы

Элемент	Потенциал ионизации, эВ ($1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль}$)				
	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Литий	5,39	75,6	122,4	–	–
Бериллий	9,32	18,2	153,8	217,7	–
Бор	8,30	25,2	37,9	259,3	340,1
Углерод	11,26	24,4	47,9	64,5	392,1

Из данных, представленных в таблице 5, видно, что от атома лития сравнительно легко отрывается один электрон, от атома бериллия – два, от атома бора – три, от атома углерода – четыре электрона; отрыв последующих электронов требует значительно больших энергетических затрат. Таким образом, относительно легко отрываются только электроны внешнего энергетического уровня, обладающие более высокой энергией; при переходе к следующему, предвнешнему, энергетическому уровню потенциал ионизации резко возрастает, что препятствует участию электронов атомного остова в образовании химических связей.

В периодах по мере увеличения зарядов атомных ядер и уменьшения атомных радиусов энергия ионизации немонотонно возрастает, так как при этом возрастает притяжение валентных электронов к ядрам атомов элементов. В рамках одного периода максимумы величин энергий ионизации приходятся на атомы, имеющие устойчивые завершённые ns^2 и ns^2np^6 -подуровни; незначительные максимумы наблюдаются у атомов с конфигурацией np^3 , которая соответствует устойчивому наполовину заполненному подуровню (рис. 4). В главных подгруппах энергия ионизации немонотонно уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, так как между валентными электронами и ядром появляется все больше заполненных электронами слоев, экранирующих валентные электроны от ядра.

Сродство к электрону (A , кДж/моль или эВ) – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому, иону, радикалу или молекуле. Сродство к электрону является мерой способности атомов элементов восстанавливаться (принимать электроны), т.е. выступать в роли окислителя. Увеличение сродства к электрону приводит к усилению неметаллических (окислительных) свойств элементов и ослаблению металлических (восстановительных) свойств. В периодах и главных подгруппах величины сродства к электрону изменяются в целом симбатно величинам энергий ионизации.

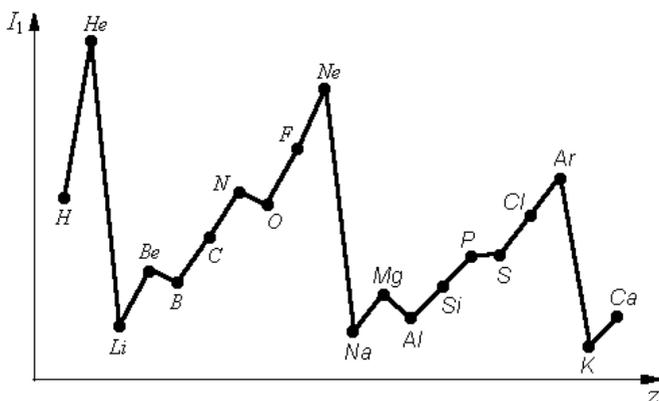


Рис. 4. Периодичность изменения первого потенциала ионизации

Таким образом, в периодах металлические свойства элементов главных подгрупп ослабевают, а неметаллические свойства усиливаются с возрастанием порядкового номера элемента. В главных подгруппах металлические свойства элементов увеличиваются, а неметаллические свойства уменьшаются с возрастанием порядкового номера элемента. Отсюда следует, что самый типичный неметаллический элемент – это фтор F , а самый типичный неметаллический элемент – цезий Cs , если не рассматривать элементы седьмого незавершенного периода, в частности, аналог цезия – радиоактивный элемент франций Fr .

Классификация химических элементов может быть также проведена по характеру образуемых ими оксидов. Оксидам типичных неметаллов соответствуют кислотные гидроксиды (кислородсодержащие кислоты), а оксидам типичных металлов – основные гидроксиды, или основания. В Периодической системе химических элементов слева направо в периодах уменьшается основной, но растет кислотный характер оксидов и соответствующих им гидроксидов. В пределах групп сверху вниз растет основной и уменьшается кислотный характер оксидов и гидроксидов.

Еще одной важной характеристикой химического элемента является **электроотрицательность** – количественная характеристика способности атома в молекуле или сложном ионе смещать к себе электроны, участвующие в образовании химической связи, т.е. притягивать к себе общие электронные пары. Электроотрицательность не следует путать со сродством к электрону: первое понятие относится к атому в составе молекулы, а второе – к изолированному атому.

Электроотрицательность не может быть выражена в единицах каких-либо физических величин, поэтому для ее количественного определения пред-

ложены несколько шкал, наиболее широко распространенной из которых является шкала относительных электроотрицательностей Полинга.

Шкала относительных электроотрицательностей Полинга охватывает значения от 0,7 для атомов цезия до 4,0 для атомов фтора (наиболее электроотрицательный элемент). На втором месте по величине относительной электроотрицательности находится кислород (3,5), на третьем – азот и хлор (3,0). Значения относительных электроотрицательностей водорода и большинства типичных неметаллов лежат в интервале от 2,0 до 2,5.

Очевидно, что по периодам и главным подгруппам электроотрицательность изменяется симбатно сродству к электрону.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Как определить заряд ядра атома элемента, а также число протонов, нейтронов и электронов в составе атома, исходя из положения элемента в Периодической системе химических элементов?

2. Сколько протонов содержится в ядрах атомов изотопов: ${}_{17}\text{Cl}^{35}$, ${}_{33}\text{As}^{74}$, ${}_{38}\text{Sr}^{89}$?

3. Сколько нейтронов содержится в ядрах атомов изотопов: ${}_{15}\text{P}^{31}$, ${}_{13}\text{Al}^{27}$, ${}_{22}\text{Ti}^{47}$, ${}_{25}\text{Mn}^{56}$, ${}_{11}\text{Na}^{24}$?

4. Почему при расчетах атомных масс пренебрегают массой электронов? В какой области пространства атома сосредоточена его масса?

5. По какой причине относительные атомные массы элементов, как правило, не имеют точных целочисленных значений?

6. Охарактеризуйте массы и заряды субатомных частиц – протона, нейтрона и электрона.

7. Как вы понимаете смысл гипотезы Луи де Бройля? Что такое корпускулярно-волновой дуализм?

8. Как определяется максимальное число электронов на том или ином энергетическом уровне? Какое максимальное число электронов может содержаться на энергетическом уровне с главным квантовым числом $n = 4$?

9. Как определить максимальную емкость энергетического подуровня, характеризующегося некоторым значением орбитального квантового числа? Какое максимальное число электронов может содержаться на подуровне с $l = 3$?

10. Какое квантовое число определяет количество орбиталей для того или иного энергетического подуровня? Как определить количество вырожденных орбиталей энергетического подуровня, характеризующегося некоторым значением орбитального квантового числа? Сколько атомных орбиталей содержится на подуровне с $l = 2$?

11. Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атомов некоторого химического элемента имеют следующие значения:

$n = 4$; $l = 0$; $m_l = 0$; $m_s = +\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Напишите электронную формулу атома этого элемента.

12. Что такое изоэлектронные ряды? Приведите примеры.

13. У атомов какого химического элемента начинается заполняться подуровень $4d$? У какого элемента завершается заполнение этого подуровня?

14. У атомов какого химического элемента начинается заполняться подуровень $4f$? У какого элемента завершается заполнение этого подуровня?

15. По какой причине у атомов некоторых химических элементов побочных подгрупп последовательность заполнения электронами атомных орбиталей нарушается? Перечислите такие химические элементы.

16. К какому периоду, какой группе и подгруппе относится химический элемент селен? Назовите число валентных электронов в атоме селена. Представителем какого электронного семейства является данный элемент? Изобразите полную электронную конфигурацию иона Se^{2-} в основном электронном состоянии.

17. К какому периоду, какой группе и подгруппе относится химический элемент никель? Представителем какого электронного семейства является данный элемент? Чему равен суммарный спин d -электронов у атомов никеля в основном электронном состоянии? Изобразите полную электронную конфигурацию иона Ni^{2+} в основном электронном состоянии.

18. Сколько неспаренных электронов в основном электронном состоянии имеют атомы никеля, германия, полония, сурьмы, кобальта?

19. Сколько неспаренных электронов в возбужденном электронном состоянии имеют атомы стронция, иттрия, гафния, технеция, тантала?

20. Сколько неспаренных электронов в основном электронном состоянии имеют ионы Co^{3+} , Au^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} ?

21. Назовите химический элемент, в атоме которого валентные электроны находятся только на третьем энергетическом уровне, и который образует летучее водородное соединение состава RH_4 .

22. Назовите химический элемент, в атоме которого валентные электроны находятся только на пятом энергетическом уровне, и который образует высший оксид состава RO_2 .

23. Назовите химический элемент, в атоме которого валентные электроны находятся на пятом и шестом энергетических уровнях, и который образует высший оксид состава RO_3 .

24. Какие из электронных формул, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента, неверны: а) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$; в) $1s^2 2s^2 2p^6$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2$? Почему? Атомам каких элементов отвечают правильно составленные электронные формулы?

25. Назовите главную причину периодичности свойств химических элементов и образуемых ими соединений.

26. Что такое большие и малые периоды Периодической системы химических элементов? Каковы особенности их построения? Атомами элементов каких электронных семейств они образованы?

27. Что такое энергия ионизации? Как изменяется эта характеристика в подгруппах и периодах Периодической системы и к каким изменениям свойств химических элементов это приводит?

28. Что такое сродство к электрону? Как изменяется эта характеристика в подгруппах и периодах Периодической системы и к каким изменениям свойств химических элементов это приводит?

29. У какого из элементов шестого периода Периодической системы – таллия или висмута – сильнее выражены металлические свойства? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов.

30. У какого из *p*-элементов пятой группы Периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов.

31. Охарактеризуйте периодичность кислотно-основных свойств элементов и их соединений на примере элементов третьего периода и группы IIIA Периодической системы химических элементов.

32. Охарактеризуйте периодичность окислительно-восстановительных свойств элементов и их соединений на примере элементов второго периода и группы VIIA Периодической системы химических элементов.

3. Химическая связь

Разный характер химических связей определяет различие свойств химических соединений, а, следовательно, особенности химических и физических свойств различных веществ.

Лишь немногие химические элементы (инертные газы) в обычных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Атомы остальных элементов в обычных условиях в индивидуальном виде не существуют, они входят в состав молекул или кристаллических решеток, образуемых совокупностью атомов. В образовании химической связи между атомами участвуют валентные электроны, связанные с ядром наименее прочно.

Развитие квантово-механических представлений о строении атома привело к выработке двух научных подходов для объяснения химической связи – метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Оба метода не взаимоисключают, а дополняют друг друга и позволяют трактовать процесс формирования химической связи.

Основной причиной образования химической связи является выигрыш в энергии системы связанных атомов по сравнению с изолированными атомами: устойчивая молекула образуется лишь в том случае, если ее потенциальная энергия E меньше суммарной потенциальной энергии образующих ее атомов. На рис. 5 представлена зависимость энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между центрами атомов l .

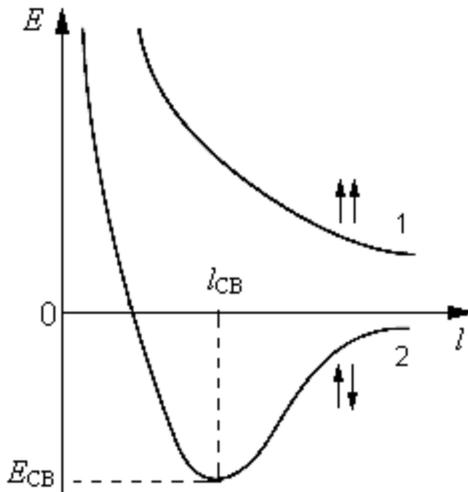


Рис. 5. Кривые потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода с параллельными (1) и антипараллельными (2) спинами

Как следует из зависимости, представленной на рис. 5, сближение двух атомов водорода с совпадающим направлением спинов электронов привело бы к непрерывному возрастанию энергии системы; в этом случае для сближения атомов требуется затрата энергии, следовательно, такой процесс оказывается энергетически невыгодным и химическая связь между атомами не возникает. При противоположно направленных спинах взаимодействующих электронов сближение атомов до некоторого расстояния $l_{\text{СВ}}$ сопровождается уменьшением энергии системы. При межатомном расстоянии $l = l_{\text{СВ}}$ система обладает наименьшей потенциальной энергией, т.е. находится в наиболее устойчивом состоянии; дальнейшее сближение атомов вновь привело бы к возрастанию энергии. Это означает, что в данном случае образуется молекула H_2 – устойчивая система из двух атомов водорода, находящихся на определенном расстоянии друг от друга, называемом длиной связи. Под **длиной химической связи** $l_{\text{СВ}}$ подразумевают равновесное расстояние между ядрами связанных атомов. Понижение энергии системы связанных атомов по сравнению с изолированными атомами определяет величину **энергии связи** – энергии, выделяющейся при образовании связи или, другими словами, энергии, которую необходимо затратить для разрыва связи ($E_{\text{СВ}}$, кДж/моль). Энергия химической связи определяет ее прочность.

Образование химической связи между атомами водорода является результатом перекрывания $1s$ -электронных облаков при сближении взаимодействующих атомов (рис. 6).

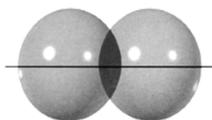


Рис. 6. Схема перекрывания электронных облаков $1s$ -электронов в молекуле водорода

Вследствие такого перекрывания электронная плотность в межъядерном пространстве возрастает. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Это притяжение преобладает над взаимным отталкиванием одноименно заряженных электронов, поэтому в результате образуется устойчивая молекула. Таким образом, химическая связь в атоме водорода осуществляется путем образования пары электронов с противоположно направленными спинами, принадлежащей обоим атомам.

Приведенные выше соображения были положены в основу одного из методов описания химической связи – **метода валентных связей**, основанного на предположении, что химическая связь обеспечивается двумя электрона-

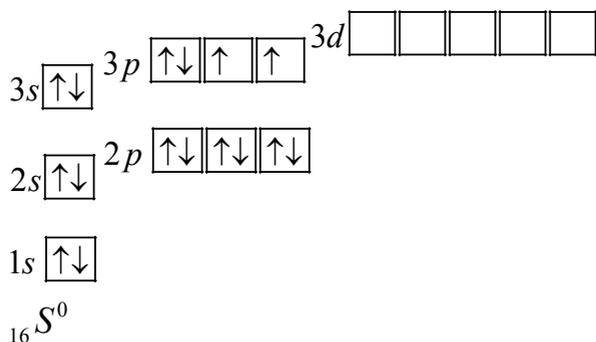
ми, движущимися в ограниченной области электростатического поля двух ядер (концепция двухэлектронных локализованных связей). Метод валентных связей базируется на следующих положениях:

- Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам (двухэлектронная двухцентровая связь).

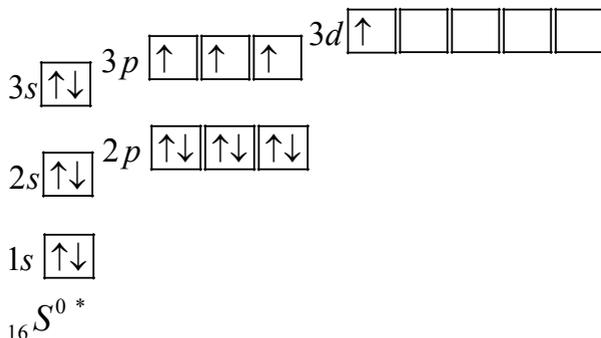
- Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака, т.е. чем больше электронная плотность между ядрами связанных атомов.

- При образовании молекул электронная структура, за исключением структуры внешней электронной оболочки, и химическая индивидуальность каждого атома в основном сохраняются.

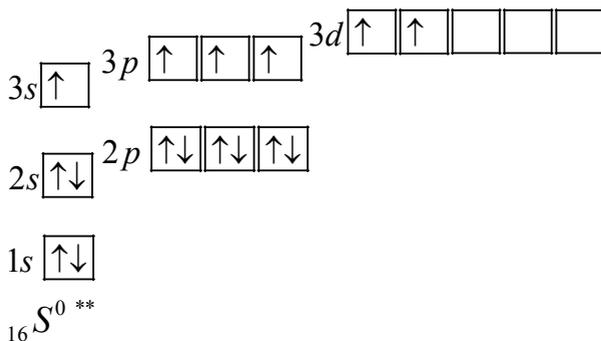
Способность атома элемента образовывать определенное число химических связей с другими атомами называют **валентностью**. Валентные возможности того или иного элемента определяются электронной конфигурацией валентного слоя его атомов, а именно числом неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии данного атома, способных участвовать в образовании химических связей с другими атомами. Так, атомы серы в основном состоянии содержат два неспаренных электрона на внешнем, валентном энергетическом уровне, поэтому сера в таком состоянии двухвалентна:



Наличие на валентном электронном уровне спаренных электронов и вакантных орбиталей позволяет атомам серы проявлять большую валентность. Сообщение атому серы некоторого количества энергии переводит его в возбужденное состояние, в котором происходит распаривание электронной пары $3p$ -подуровня и переход одного из электронов на $3d$ -подуровень; в этом случае в атоме серы на валентном уровне оказывается четыре электрона, что позволяет сере проявлять валентность, равную четырем (первое возбужденное состояние):



В результате распаривания электронной пары $3s$ -подуровня и перехода еще одного электрона на $3d$ -подуровень в атоме серы на валентном энергетическом уровне появляется шесть неспаренных электронов, что обеспечивает возможность атомам серы проявлять валентность, равную шести (второе возбужденное состояние):



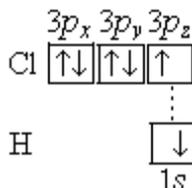
В зависимости от характера распределения электронной плотности в молекуле различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую, однако в «чистом» виде эти типы связи проявляются редко.

3.1. Ковалентная связь

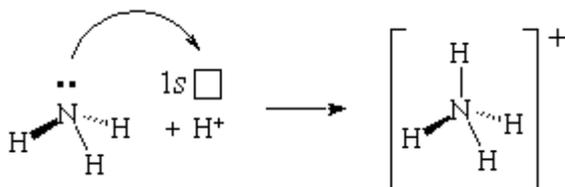
Ковалентная связь образуется за счет пары обобществленных электронов, при этом каждый из атомов, участвующих в образовании связи, достраивает свою электронную оболочку до наиболее устойчивой восьмиэлектронной конфигурации инертного газа (электронного октета). При образовании ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков атомов, участвующих в образовании связи.

Существует два механизма образования ковалентной связи:

1. Обменный механизм, при котором общая электронная пара образуется неспаренными электронами соединяющихся атомов. Например, при образовании молекулы HCl в создании химической связи участвуют один неспаренный p -электрон третьего, валентного, уровня атома хлора и единственный s -электрон атома водорода:



2. Донорно-акцепторный механизм, при котором общая электронная пара предоставляется одним из атомов (донором), в то время как другой атом предоставляет вакантную атомную орбиталь (акцептор). По такому механизму образуется, например, ион аммония NH_4^+ при взаимодействии молекулы аммиака NH_3 и иона H^+ . Атом азота предоставляет неподеленную электронную пару для образования еще одной, четвертой, ковалентной связи, в то время как у иона H^+ имеется вакантная орбиталь:



Характеристики (длина связи, энергия связи, кратность связи, валентный угол, полярность, дипольный момент связи) и свойства (насыщаемость, поляризуемость, направленность в пространстве) ковалентной связи не зависят от механизма ее образования.

Ковалентная связь может быть неполярной, когда связаны атомы одного и того же элемента или разница электроотрицательностей связанных атомов минимальна. О полярной ковалентной связи говорят, когда разница электроотрицательностей связанных атомов более существенна; в таком случае происходит смещение общей электронной пары к более электроотрицательному атому:



при этом более электроотрицательный атом приобретает частичный отрицательный (δ^-), а атом с меньшей электроотрицательностью – частичный положительный (δ^+) заряд; эти заряды называют эффективными зарядами атомов в молекуле ($q_{\text{эфф.}}$). Численно эффективные заряды, реально существующие на связанных атомах, всегда меньше, чем их степени окисления. Эти заряды могут иметь дробные значения, например, в молекуле HCl эффективные заряды равны $\pm 0,17$. Количественной характеристикой полярности связи служит ее дипольный момент μ :

$$\vec{\mu} \text{ (Кл} \cdot \text{м)} = q_{\text{эфф.}} \cdot l_{\text{CB}} \quad (31)$$

Кратность ковалентной связи характеризуется числом общих электронных пар между связанными атомами. Ковалентная связь может быть:

- простой (ординарной), когда атомы связаны одной общей электронной парой:



- двойной, когда атомы связаны двумя общими электронными парами:



- тройной, когда атомы связаны тремя общими электронными парами:



По способу перекрытия атомных орбиталей различают σ - и π -связи – ковалентные химические связи, характеризующиеся различной пространственной симметрией распределения электронной плотности.

Результирующее электронное облако σ -связи симметрично относительно линии связи, т.е. линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Ковалентные σ -связи образуются при перекрытии s -орбиталей (σ_{s-s} -связи), p -орбиталей (σ_{p-p} -связи), s - и p -орбиталей (σ_{s-p} -связи) и т.п., а также с участием гибридных орбиталей разного типа (рис. 7).

При образовании π -связи области перекрытия атомных орбиталей располагаются перпендикулярно линии σ -связи, π -связь является результатом бокового перекрытия атомных орбиталей (рис. 7). Электронное облако π -связи симметрично относительно плоскости, проходящей через линию σ -связи, причем в этой плоскости, называемой узловой, электронная плотность π -связи равна нулю. Ковалентные π -связи образуются при перекрытии только негибридных p -орбиталей (π_{p-p} -связи), d -орбиталей (π_{d-d} -связи), p - и d -орбиталей (π_{p-d} -связи).

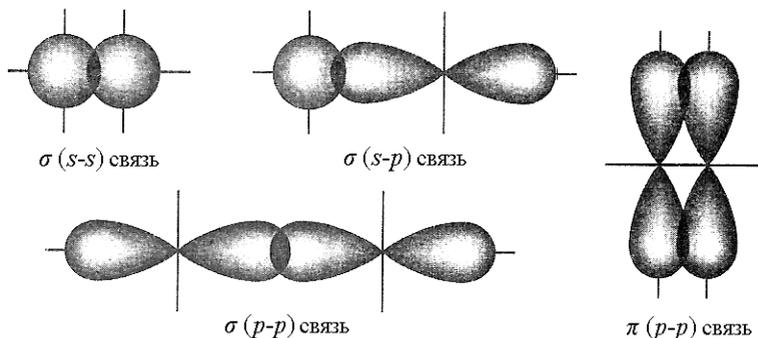


Рис. 7. Схемы перекрывания орбиталей при образовании σ - и π -связей

Между каждой парой атомов может образоваться только одна σ -связь; простая связь – всегда σ -связь. π -связь может только дополнять σ -связь, образуя двойную ($\sigma + \pi$) или тройную ($\sigma + \pi + \pi$) связи. При образовании тройной связи боковое перекрывание двух пар атомных орбиталей, приводящее к образованию двух π -связей, осуществляется во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 8).

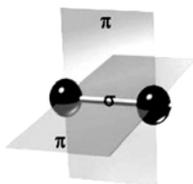


Рис. 8. Плоскости π -связей

σ -связь, в отличие от π -связи, допускает свободное вращение связанных атомов или групп атомов относительно оси связи. π -связи менее прочные, чем σ -связи, это связано с относительно небольшой электронной плотностью в области бокового перекрывания атомных орбиталей.

Насыщаемость ковалентной связи определяется валентными возможностями атомов, которые задаются, во-первых, числом неспаренных электронов на валентных энергетических уровнях и, во-вторых, числом неподеленных электронных пар, которые могут быть предоставлены другим атомам, имеющим на внешнем энергетическом уровне вакантные орбитали.

Кроме полярности, присущей химическим связям в невозбужденной молекуле, каждая связь обладает определенной **поляризуемостью** – способностью увеличивать свою полярность под влиянием внешнего электромагнитного поля. Поляризуемость проявляется в смещении электронов связи, т.е. в деформации электронного облака связи. Поляризуемость определяется подвиж-

ностью электронов связи: они тем подвижнее, чем дальше находятся от ядер связанных атомов, поэтому поляризуемость π -связи значительно выше, чем σ -связи.

Пространственная направленность ковалентных связей объясняется различными формой и расположением электронных облаков в пространстве. Направление ковалентных связей характеризуется валентными углами – углами между линиями, соединяющими связываемые атомы. Совокупность длин связей и валентных углов в химической частице определяет ее пространственное строение. Для определения валентных углов используют экспериментальные методы изучения структуры химических соединений. Оценить значения валентных углов можно теоретически, исходя из электронного строения химической частицы.

При рассмотрении ковалентных химических связей нередко прибегают к представлениям о **гибридизации орбиталей** центрального атома – выравнивании их энергии и формы, – так как часто именно типом гибридизации атомных орбиталей определяется геометрия молекулы или иона. Для объяснения геометрии молекулы в методе валентных связей теорию гибридизации атомных орбиталей необходимо привлекать, когда один атом образует несколько связей, а его валентные электроны принадлежат разным орбиталям (s и p ; s, p и d). Ниже приводятся основные положения теории гибридизации атомных орбиталей:

- Гибридные орбитали представляют собой линейную комбинацию атомных орбиталей данного атома (например, s - и p -атомных орбиталей), обладают одинаковыми энергией и формой, а также имеют определенную ориентацию в пространстве.

- Гибридизации подвергаются близкие по энергии валентные атомные орбитали независимо от того, заполнены ли они в атоме полностью, наполовину или вакантны.

- Гибридные орбитали обеспечивают максимальное перекрывание в направлении локализованных σ -связей, так как имеют более вытянутую форму, чем исходные атомные орбитали.

- Большое перекрывание гибридных орбиталей увеличивает энергию ковалентной связи; выигрыш энергии превышает ее затраты на осуществление гибридизации.

- Число гибридных орбиталей равно числу атомных орбиталей, участвующих в гибридизации.

- Гибридные орбитали ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них неспаренные электроны или электронные пары оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания; именно по этой причине тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона.

Например, при sp -гибридизации из одной s -орбитали и одной p -орбитали образуются две равноценные по энергии и форме sp -гибридные орбитали, расположенные вдоль одной оси под углом 180° по отношению друг к другу (рис. 9).

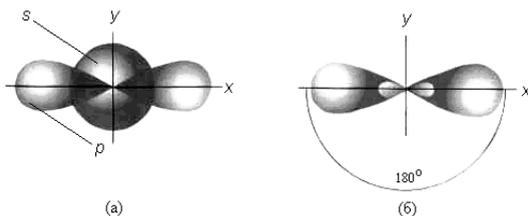


Рис. 9. Исходные s - и p -атомные орбитали (а) и sp -гибридные орбитали (б)

При sp^2 -гибридизации из одной s - и двух p -атомных орбиталей образуются три равноценные по энергии и форме sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° по отношению друг к другу (рис. 10).

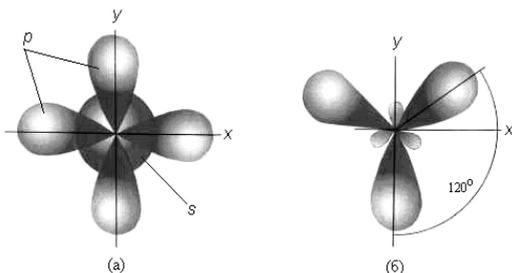


Рис. 10. Исходные s - и p -атомные орбитали (а) и sp^2 -гибридные орбитали (б)

В случае sp^3 -гибридизации из одной s - и трех p -атомных орбиталей образуются четыре равноценные по энергии и форме sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные относительно друг друга в пространстве под углом $109^\circ 28'$ (рис. 11).

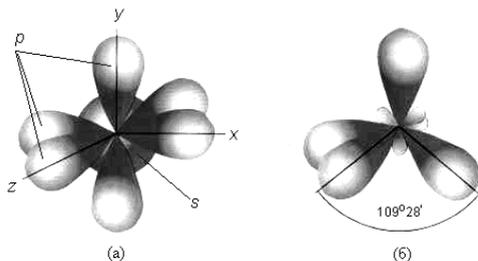


Рис. 11. Исходные s - и p -атомные орбитали (а) и sp^3 -гибридные орбитали (б)

Для центральных атомов *s*- и *p*-элементов третьего и последующих периодов возможна гибридизация также с участием *d*-орбиталей.

Таким образом, каждому типу гибридизации соответствует определенная геометрическая форма молекулы, задаваемая σ -связями, создающими «скелет» частицы. В таблице 6 сопоставлены некоторые типы гибридизации и пространственные конфигурации молекул. Атомы, образующие молекулу, обозначены *A* и *X* (*A* – центральный атом, *X* – периферические атомы), а неподеленные электронные пары – *E* (см. также рис. 12).

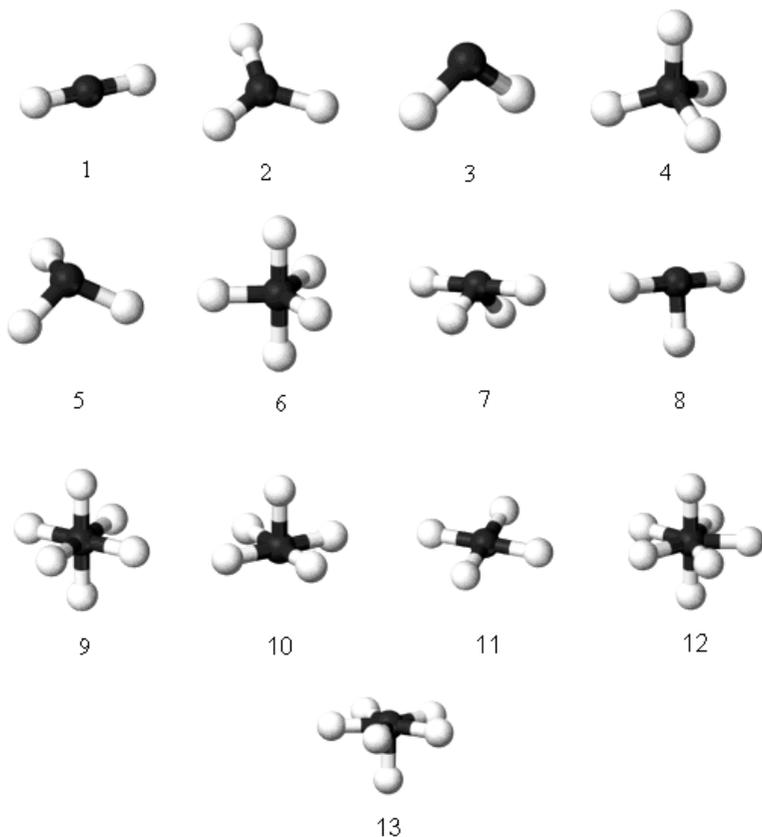


Рис. 12. Пространственная конфигурация молекул

(1 – линейная, 2 – плоский треугольник, 3 – угловая, 4 – тетраэдр, 5 – тригональная пирамида, 6 – тригональная бипирамида, 7 – дисфеноид, 8 – Т-образная, 9 – октаэдр, 10 – квадратная пирамида, 11 – плоский квадрат, 12 – пентагональная бипирамида, 13 – пентагональная пирамида)

Таблица 6. Некоторые типы гибридизации и геометрия молекул и ионов

Тип гибридизации орбиталей атома <i>A</i>	Число гибридных орбиталей	Валентный угол	Число связывающих электронных пар	Число неподеленных электронных пар	Состав молекулы	Геометрическая форма	Примеры
sp	2	180°	2	0	AX_2	линейная	$BeCl_2, CO_2$
sp^2	3	120°	3	0	AX_3	равносторонний треугольник	CO_3^{2-}, SO_3
			2	1	AX_2E	угловая	NO_2^-, SO_2
sp^3	4	$109^\circ 28'$	4	0	AX_4	тетраэдр	PO_4^{3-}, CH_4
			3	1	AX_3E	тригональная пирамида	NH_3, PCl_3
			2	2	AX_2E_2	угловая	H_2O, OF_2
sp^3d	5	$90^\circ, 120^\circ$	5	0	AX_5	тригональная бипирамида	PCl_5
			4	1	AX_4E	дисфеноид («качели»)	SF_4
			3	2	AX_3E_2	T-образная	ClF_3
			2	3	AX_2E_3	линейная	XeF_2
sp^3d^2	6	90°	6	0	AX_6	октаэдр	SF_6, AsF_6^-
			5	1	AX_5E	квадратная пирамида	BrF_5
			4	2	AX_4E_2	плоский квадрат	XeF_4
sp^3d^3	7	$90^\circ, 72^\circ$	7	0	AX_7	пентагональная бипирамида	IF_7
			6	1	AX_6E	пентагональная пирамида	XeF_6

На основании представленных в таблице 6 данных можно видеть, что правильные геометрические фигуры образуются, когда все периферические

атомы в многоэлектронной молекуле (ионе) одинаковы и их число совпадает с числом гибридных орбиталей.

Если число гибридных орбиталей больше числа связанных атомов, то часть гибридных орбиталей заселена электронными парами, не участвующими в образовании связи, – несвязывающими, или неподеленными электронными парами. Неподеленные электронные пары за счет более сильного межэлектронного отталкивания занимают больший объем в пространстве, чем связывающие, что приводит к искажению валентных углов между гибридными орбиталями.

Так, например, центральные атомы в молекулах метана, аммиака и воды находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, однако только молекула метана, в которой все четыре sp^3 -гибридные орбитали центрального атома задействованы в образовании химических связей с атомами водорода, имеет правильную геометрическую форму (тетраэдр) с сохраненным валентным углом, характерным для данного типа гибридизации – $109^{\circ}28'$. В молекуле аммиака валентный угол составляет $107,3^{\circ}$, а в молекуле воды – $104,5^{\circ}$ (рис. 13). Поэтому в отличие от молекулы метана, молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды, а молекула воды – угловую форму.

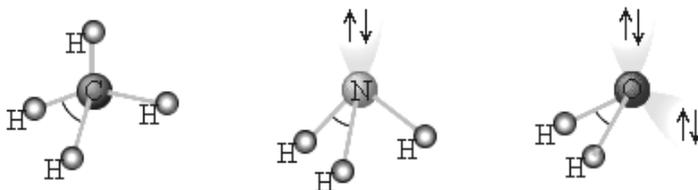


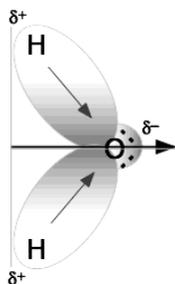
Рис. 13. Пространственные конфигурации молекул метана, аммиака и воды

Следует отметить, что гибридизация не физическое явление, это всего лишь внутренне непротиворечивая модель, математический прием, который позволяет количественно описать реальные структуры молекул и их энергетику.

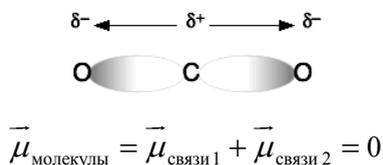
Геометрией молекулы определяется ее полярность. Не следует путать понятия «полярная связь» и «полярная молекула». **Дипольный момент молекулы** равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей с учетом наличия неподеленных пар электронов. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей и, следовательно, электронной плотности, являются в целом полярными:

$$\vec{\mu}_{\text{молекулы}} = \vec{\mu}_{\text{связи 1}} + \vec{\mu}_{\text{связи 2}} \neq 0$$

как, например, молекула воды:



Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной, например, как молекула оксида углерода(IV):



Вещества в твердом состоянии, как правило, имеют кристаллическое строение, для которого характерно определенное расположение частиц в пространстве относительно друг друга. В зависимости от того, какие частицы находятся в узлах кристаллической решетки, различают ионные, атомные, молекулярные и металлические кристаллические решетки. Свойства кристаллических веществ зависят не только от характера химической связи между частицами, но и от пространственного расположения этих частиц относительно друг друга.

Для соединений с ковалентным типом химической связи характерны атомные и молекулярные кристаллические решетки. В узлах атомных кристаллических решеток находятся отдельные атомы, ковалентно связанные с соседними атомами. В атомных кристаллических решетках молекулы отсутствуют, поэтому весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу. Все связи равноценные и прочные, поэтому вещества с таким типом кристаллической решетки характеризуются большой твердостью, высокими температурами плавления, химической инертностью. Такой тип кристаллической решетки характерен для алмаза (рис. 14), бора, кремния, германия и соединений некоторых элементов с углеродом и кремнием.

В узлах молекулярных кристаллических решеток находятся неполярные или полярные молекулы. Вследствие слабых сил взаимодействия между молекулами (силы Ван-дер-Ваальса) вещества с таким типом кристаллической решетки имеют незначительную твердость, низкие температуры плавления и

кипения, характеризуются летучестью. Примерами веществ с молекулярным типом кристаллической решетки являются лед, твердый оксид углерода(IV) – «сухой лед» (рис. 15), твердые галогеноводороды, твердые простые вещества, образованные одно- (благородные газы), двух- (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 , O_2 , N_2), трех- (O_3), четырех- (P_4), восьми- (S_8) атомными молекулами. Молекулярную решетку имеет большинство органических соединений в кристаллическом состоянии, например, глюкоза, спирты, нафталин.

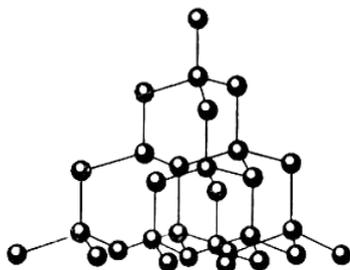


Рис. 14. Модель атомной кристаллической решетки алмаза

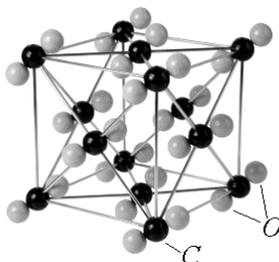
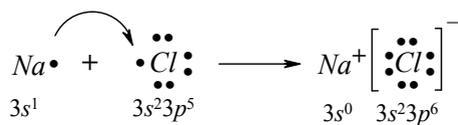


Рис. 15. Модель молекулярной кристаллической решетки CO_2

3.2. Ионная связь

Ионная связь рассматривается как предельный случай ковалентной полярной связи, когда разница электроотрицательностей связанных атомов весьма значительна; в таком случае можно считать, что общая электронная пара переходит к атому более электроотрицательного элемента, т.е. связь реализуется посредством электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов:



При образовании ионной связи атомы стремятся отдать или приобрести столько электронов, чтобы строение их внешней оболочки оказалось аналогичным строению устойчивой внешней оболочки ближайшего по расположению в Периодической системе химических элементов благородного газа. Например, атом натрия, образуя ионную связь с атомом хлора, теряет один электрон и приобретает электронную конфигурацию благородного газа неона; в то же время хлор, приобретая электрон, достраивает свою электронную оболочку до электронной конфигурации другого благородного газа – аргона.

Ионная связь в «чистом» виде не реализуется, это всего лишь модель, удобная для описания соединений с преимущественно ионным характером связи.

Ионы могут быть простыми, т.е. состоящими из одного атома (например, катионы Na^+ , Ba^{2+} , анионы F^- , Cl^-), или сложными – состоящими из двух или более атомов (например, катион NH_4^+ , анионы SO_4^{2-} , OH^-).

Способность атомов элементов образовывать простые ионы обусловлена электронной конфигурацией их атомов; эту способность можно оценить величинами энергий ионизации и сродства к электрону. Совершенно очевидно, что легче всего образуют катионы атомы элементов с малыми энергиями ионизации – щелочные и щелочноземельные металлы. Простые анионы легче всего образуют *p*-элементы VII группы вследствие их высокого сродства к электрону. Поэтому при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами образуются соединения с наибольшей степенью ионности химических связей: LiF , $NaBr$, $BaCl_2$ и т.п. Присоединение второго электрона к атому любого неметалла требует энергетических затрат на преодоление взаимного отталкивания одноименных электрических зарядов, поэтому образование простых многозарядных анионов, например, O^{2-} , S^{2-} , оказывается энергетически невыгодным. По этой причине в таких соединениях, как оксиды (например, CuO , Al_2O_3) или сульфиды (ZnS , CuS и др.) химическая связь носит частично ковалентный характер. Многозарядные сложные анионы (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т.п.) могут быть энергетически устойчивыми, поскольку избыточные электроны распределены между несколькими атомами, так что эффективный заряд каждого из атомов не превышает заряда электрона.

Ионная связь, в отличие от ковалентной, не обладает направленностью и насыщаемостью. Причина этого состоит в том, что электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию, т.е. убывает с расстоянием по одному и тому же закону в любом направлении, поэтому количество противоионов, окружающих данный, и их пространственное расположение определяются только величинами зарядов ионов и их размерами. В связи с этим ионные кристаллические решетки характеризуются высокими координационными числами (количеством ближайших ионов, окружающих данный) – 6 или 8 (рис. 16). При этом все связи данного иона с соседними ионами равноценны.

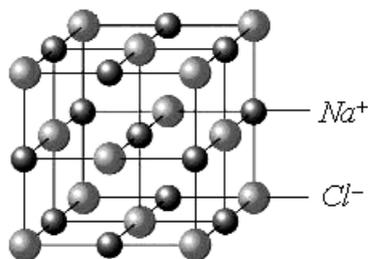


Рис. 16. Ионная кристаллическая решетка $NaCl$

Ионные кристаллические решетки характерны для соединений с ионным типом химической связи. Силы межиионного взаимодействия весьма значительны, поэтому вещества с таким типом кристаллической решетки нелетучие, твердые, тугоплавкие. Растворы и расплавы таких веществ проводят электрический ток. Ионные соединения, как правило, легко растворяются в полярных растворителях, например, в воде. Типичными представителями таких веществ являются соли.

В ионных кристаллах нельзя выделить отдельные молекулы; весь кристалл можно рассматривать как гигантскую макромолекулу, состоящую из ионов. Химические формулы ионных веществ передают только соотношение катионов и анионов в кристаллической решетке; в целом образец ионного вещества электронейтрален. Хотя реальных молекул в ионных кристаллах и не существует, для единообразия с ковалентными веществами принято с помощью формул типа $NaCl$ передавать состав условных молекул (формульных единиц).

3.3. Металлическая связь

Металлы объединяют свойства, имеющие общий характер и отличающиеся от свойств других веществ; эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи – **металлической связи**.

Атомы металлов характеризуются сравнительно низкими величинами потенциалов ионизации. По этой причине атомы металлов легко отдают валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы. В металлических кристаллах орбитали атомов металлов перекрываются и образуют совокупность близких по энергии общих орбиталей, вследствие чего валентные электроны («электронный газ») свободно перемещаются по близко расположенным орбиталям между катионами металлов, обеспечивая химическую связь между ними. Как следствие, металл представляет собой совокупность положительно заряженных ионов, локализованных в узлах кристаллической решетки, и электронов, перемещающихся в поле положительных зарядов (рис. 17).

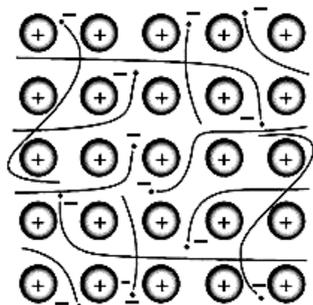


Рис. 17. Металлическая связь

Металлическая связь слабее ковалентной: ее энергия в 3-4 раза меньше энергии ковалентной связи.

В случае металлов невозможно говорить о направленности химических связей, так как валентные электроны распределены по кристаллу равномерно. Этим объясняется пластичность металлов – способность легко изменять форму под действием внешних сил и сохранять приобретенную форму после прекращения действия этих сил. Пластичность сводится к сдвигу ионных слоев металлической кристаллической решетки относительно друг друга. Поскольку слои связаны между собой электронным газом, при их сдвиге связь не рвется и кристалл не разрушается.

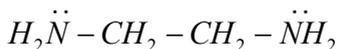
Присутствием в металлах свободных электронов объясняется их электропроводность; свободные электроны под влиянием даже небольшой разности потенциалов приобретают направленное движение. Для металлов характерна также высокая теплопроводность. Свободные электроны в процессе соударения с катионами кристаллической решетки обмениваются с ними энергией, что приводит к быстрому выравниванию температуры по всему объему металла. Электроны, заполняющие межатомное пространство в металлической кристаллической решетке, отражают лучи видимого спектра, этим обусловлены непрозрачность и характерный блеск металлов.

3.4. Строение комплексных соединений

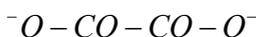
Состав многих химических соединений объясняется с позиций теории валентности, например: H_2O , NH_3 , HF и т.п. Такие соединения называют простыми, или соединениями низшего порядка. Однако образование целого ряда соединений невозможно объяснить исходя из представлений о валентности. Такие соединения называются соединениями высшего порядка или **комплексными** (координационными) **соединениями**, например, $[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диамминсеребра(I) (рис. 18).

▪ Число химических связей, которые комплексообразователь образует с лигандами, называют **координационным числом**. Лиганды характеризуются дентатностью; различают монодентатные и полидентатные лиганды. Монодентатные лиганды – лиганды, способные занимать только одно координационное место: H_2O , NH_3 , CO , CN^- , F^- , Cl^- , I^- , OH^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$ и т.п. Полидентатные лиганды – лиганды, способные занимать более одного координационного места; такие лиганды содержат два и более донорных (имеющих неподеленную электронную пару или отрицательно заряженных) атома. Например, бидентатными лигандами являются:

этилендиамин



оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$



карбонат-ион CO_3^{2-}



сульфат-ион SO_4^{2-}



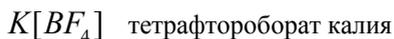
Типичными комплексообразователями являются элементы побочных подгрупп Периодической системы, при этом максимальная комплексообразующая способность наблюдается у d -элементов VIII группы (элементы семейства железа и платиновые металлы), а также у элементов побочных подгрупп I и II групп. Степень окисления комплексообразователя является основным фактором, влияющим на координационное число. Координационное число может иметь значения от 2 до 12, наиболее распространенными являются координационные числа 4 и 6 (таблица 7).

Координационное число не является неизменной величиной для данного комплексообразователя, оно обусловлено также природой лиганда, его электронными свойствами. Даже для одних и тех же комплексообразователей и лигандов координационное число зависит от агрегатного состояния, от концентрации компонентов и температуры раствора.

Таблица 7. Влияние степени окисления комплексообразователя на его координационное число

Степень окисления центрального атома	+1	+2	+3	+4
Координационное число	2	4 или 6	6 или 4	6 или 8

В качестве комплексообразователя могут выступать и неметаллы, например, бор, фосфор и некоторые другие, однако таких комплексных соединений известно относительно немного:



Ниже приводятся основные принципы номенклатуры комплексных соединений:

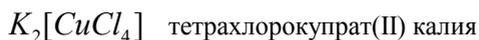
- Название координационного соединения начинается с названия аниона, употребляемого в именительном падеже, затем следует название катиона в родительном падеже.

- Число лигандов каждого вида обозначается греческими приставками «ди», «три», «тетра», «пента», «гекса».

- Название комплексного аниона составляется из перечисления лигандов, корня латинского наименования центрального атома и суффикса «ат»; в скобках римской цифрой обозначается степень окисления центрального атома.

- К анионным лигандам добавляется соединительная гласная «о», например: CH_3COO^- – ацетато, Br^- – бромато, OH^- – гидроксо, I^- – йодо, CO_3^{2-} – карбонато, NO_2^- – нитрито (или нитро), NO_3^- – нитрато, $C_2O_4^{2-}$ – оксалато, SCN^- – родано, SO_4^{2-} – сульфато, SO_3^{2-} – сульфито, $S_2O_3^{2-}$ – тиосульфато, PO_4^{3-} – фосфато, F^- – фторо, Cl^- – хлоро, CN^- – циано.

Например:



- За нейтральными лигандами закреплены следующие названия: H_2O – аква, NH_3 – аммин, CO – карбонил, NO – нитрозил.

- В комплексном катионе комплексообразователю дается русское название, например:



- Названия нейтральных комплексных частиц образуют так же, как и комплексных катионов, но комплексообразователь называют в именительном падеже и не указывают степень его окисления, т.к. она однозначно определяется электронейтральностью комплекса:

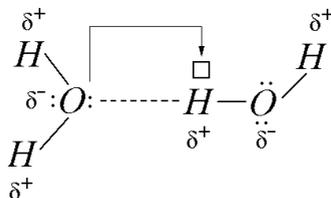


- В названии координационной частицы вначале перечисляются отрицательно заряженные лиганды в алфавитном порядке, а затем – нейтральные лиганды, также в алфавитном порядке, например:

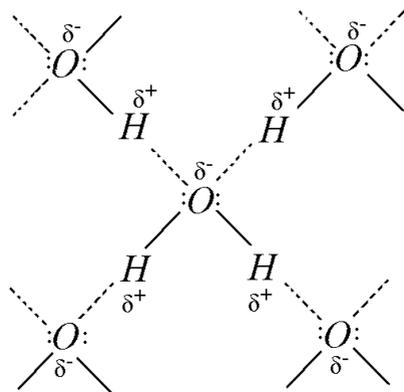


тельного элемента (атом B). В качестве такого электронодонорного центра могут выступать атомы фтора, кислорода, азота, в меньшей степени – хлора и серы.

Образование водородной связи обусловлено уникальными особенностями атома водорода. Во-первых, при смещении единственного электрона к связанному с водородом атому сильно электроотрицательного элемента «оголяется» ядро атома водорода, вследствие чего водород приобретает сравнительно высокий положительный заряд. Во-вторых, атом водорода имеет ничтожно малый размер по сравнению с размерами других атомов. Поэтому атом водорода способен достаточно глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего, ковалентно с ним не связанного атома – донора электронной пары. Так, атом $H^{\delta+}$ одной молекулы воды взаимодействует с неподеленной электронной парой атома $O^{\delta-}$ другой молекулы воды:

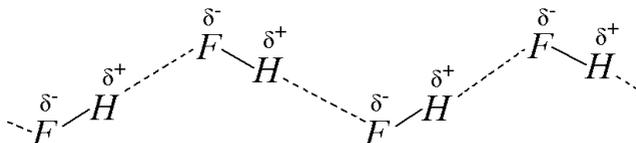


В жидкой воде практически отсутствуют свободные молекулы H_2O , которые за счет водородных связей объединяются в ассоциаты $(H_2O)_n$; при комнатной температуре среднее значение n равно 4. Этим объясняется меньшая летучесть воды (температура кипения $+100\text{ }^\circ\text{C}$), чем соединений-аналогов, в частности сероводорода (температура кипения $-60\text{ }^\circ\text{C}$). В твердой воде, т.е. в кристаллах льда, все атомы водорода связаны водородными связями с атомами кислорода, при этом каждый атом кислорода участвует в образовании двух водородных связей, используя обе неподеленные электронные пары:



Такая структура делает лед более «рыхлым» по сравнению с жидкой водой; в жидком состоянии молекулы воды имеют несколько более плотную упаковку из-за меньшего числа водородных связей. Поэтому, в отличие от большинства других веществ, вода в твердом состоянии имеет меньшую плотность, чем в жидком.

Аналогичным образом происходит образование ассоциатов в жидком фтороводороде; простые молекулы HF существуют лишь при температурах выше $90\text{ }^{\circ}\text{C}$:



Вещества, между молекулами которых образуются водородные связи, в целом характеризуются более низкой летучестью, более высокими температурами кипения и плавления.

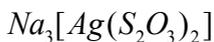
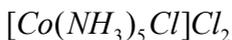
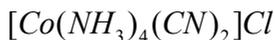
Водородная связь в среднем примерно в десять раз слабее обычных ковалентных связей, но в десять раз сильнее простого межмолекулярного взаимодействия.

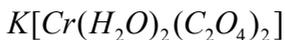
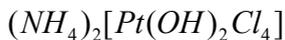
Водородная связь свойственна любым агрегатным состояниям вещества. Она образуется не только между одинаковыми, но и между различными молекулами. Водородные связи бывают не только межмолекулярными, но и внутримолекулярными. Внутримолекулярные водородные связи играют важнейшую биологическую роль, так как определяют, например, спиральную структуру полимерных молекул белков.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Возможно ли образование химической связи с участием электронов, имеющих параллельные спины? Ответ мотивируйте.
2. Охарактеризуйте валентные возможности атома мышьяка в основном и в возбужденном электронном состояниях. Приведите примеры соответствующих соединений мышьяка.
3. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в основном и возбужденных состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Каковы валентные возможности хлора?
4. Объясните, почему максимально возможная валентность некоторых элементов 2-го периода не совпадает с количеством валентных электронов в их атомах. Ответ проиллюстрируйте электронными конфигурациями атомов этих элементов.
5. Что подразумевают под длиной химической связи? В каких единицах размерности она чаще всего выражается?

6. Какова максимально возможная кратность химической связи?
7. Сколько σ -связей может образоваться между двумя атомами?
8. Сколько π -связей может образоваться между двумя атомами?
9. Могут ли атомы быть связанными посредством только π -связей?
10. Сколько электронов участвуют в образовании химических связей в молекулах оксидов: натрия, бария, алюминия, германия(IV), мышьяка(V), молибдена(VI), технеция(VII), осмия(VIII)? Составьте графические формулы молекул перечисленных веществ.
11. Каким числом электронных пар образованы молекулы ортофосфорной кислоты, двухромовой кислоты, щавелевой кислоты, теллуристой кислоты, хлорноватистой кислоты, циановодорода, муравьиной кислоты? Составьте графические формулы молекул перечисленных веществ.
12. Что такое дипольный момент молекулы? Могут ли молекулы, образованные полярными химическими связями, быть в целом неполярными? Если да, то в каких случаях это возможно?
13. Какую геометрическую форму имеют молекулы перечисленных веществ: $BeCl_2$, SeO_2 , SO_3 , PF_3 , SiH_4 , PCl_5 , $POCl_3$, SF_6 ? Какие из этих молекул полярны, а какие – неполярны? Ответ мотивируйте.
14. Что такое поляризуемость химической связи? Поляризуемость каких связей – σ или π – больше, и почему?
15. Назовите причины ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи.
16. В каком из соединений – фториде магния, фториде алюминия, тетрафториде кремния – степень ионности химических связей наибольшая? Дайте аргументированный ответ.
17. Перечислите наиболее типичные комплексообразователи и лиганды.
18. Что такое моно- и полидентатные лиганды? Приведите примеры.
19. Какие значения могут иметь координационные числа? Какие из них являются наиболее распространенными?
20. Приведите примеры анионных, катионных и электронейтральных комплексов.
21. В каких из перечисленных соединений имеются химические связи, образованные по донорно-акцепторному механизму: AlF_6^{3-} , AsO^+ , SbF_5 , BF_3 , BF_4^- , SiF_6^{2-} , SF_6 , $SnCl_4$, SbF_4^+ ? Дайте аргументированный ответ.
22. Укажите степень окисления и координационное число комплексообразователя в перечисленных ниже соединениях и назовите их:





23. Приведите примеры веществ, молекулы которых ассоциированы посредством межмолекулярных водородных связей.

24. Между молекулами каких из перечисленных веществ в жидкой фазе возможно образование водородных связей: а) уксусная кислота, б) теллуридоводород, в) селеноводород, г) аммиак? Дайте аргументированный ответ.

25. Почему в случае металлов невозможно говорить о направленности химических связей?

26. Приведите примеры веществ, имеющих в кристаллическом состоянии ионные, атомные и молекулярные кристаллические решетки.

4. Основные закономерности протекания химических процессов

4.1. Основы химической термодинамики

Химическая термодинамика изучает переходы энергии из одной формы в другие и от одной совокупности тел к другим, а также возможность, направление и глубину осуществления химических и фазовых процессов. Объектом изучения термодинамики являются **термодинамические системы** – тела или группы тел, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально отделенные от окружающей среды замкнутой поверхностью раздела. По характеру взаимодействия с окружающей средой выделяют изолированные, закрытые и открытые термодинамические системы. **Изолированная система** не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией и представляет собой физическую абстракцию. **Закрытая система** через поверхность раздела обменивается с окружающей средой только энергией и не обменивается веществом. **Открытая система** обменивается с окружающей средой как веществом, так и энергией.

Отдельная часть системы, имеющая на всем протяжении одинаковые физические свойства, однородный химический состав и обладающая поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы изменяются скачкообразно, называется **фазой**. Системы, состоящие из одной фазы, называются **гомогенными** (например, смесь газов, истинный раствор), состоящие из нескольких фаз – **гетерогенными**.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует ее термодинамическое состояние. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы, называются **параметрами состояния**. Для однозначной характеристики термодинамической системы необходимо задать некоторое число параметров, называемых независимыми; все остальные параметры рассматриваются как функции независимых параметров. В качестве независимых параметров состояния обычно выбирают параметры, поддающиеся непосредственному измерению, например температуру T , давление p , объем V , концентрацию C и т.д. Всякое изменение термодинамического состояния системы, т.е. изменение хотя бы одного параметра ее состояния, есть термодинамический процесс.

Свойства системы, которые определяются только значениями параметров в конечном и исходном состояниях системы, не зависят от предыстории данной системы, от пути процесса при переходе из одного состояния в другое, однозначно характеризуют систему и называются **функциями состояния** системы.

Химические реакции протекают с выделением или поглощением теплоты за счет изменения таких функций состояния системы как внутренняя энергия или энтальпия.

Каждая химическая термодинамическая система обладает определенным запасом энергии, называемым внутренней энергией. **Внутренняя энергия** системы U представляет собой энергию хаотического (теплового) движения всех микрочастиц вещества и энергию взаимодействия этих частиц, но не включает кинетическую энергию движения системы как целого и ее потенциальную энергию во внешних силовых полях.

Определить запас внутренней энергии вещества невозможно. Для химии интерес представляет не абсолютное значение внутренней энергии, а изменение внутренней энергии системы ΔU при химических процессах и фазовых переходах. Внутренняя энергия является функцией состояния; это означает, что изменение внутренней энергии не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии U_2 и U_1 в этих состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

В общем случае, если система поглощает некоторое количество теплоты Q , то эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы A против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A \quad (32)$$

или:

$$\Delta U = Q - A \quad (33)$$

Уравнение (33) является математическим выражением **первого начала термодинамики**: изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты за вычетом количества работы, совершенной системой против внешних сил. Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы.

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении, например, в открытой колбе, или при постоянном объеме, в автоклаве. Для химических реакций под работой против внешних сил обычно подразумевается работа против внешнего давления – работа расширения. Для изобарных процессов ($p = const$) она равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при ее переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (34)$$

На основании уравнений (32) и (34) получим выражение для теплового эффекта изобарного процесса Q_p :

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (35)$$

Введем новую функцию состояния системы – **энтальпию** H , тождественно равную сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H \equiv U + pV \quad (36)$$

тогда уравнение (35) преобразуется к виду:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (37)$$

Таким образом, тепловой эффект реакции при постоянном давлении равен изменению энтальпии системы; его также называют энтальпией реакции ΔH (кДж).

При изохорных процессах ($V = const$) изменения объема не происходит и, в соответствии с (34), работа расширения $A = 0$, тогда из (32) следует, что тепловой эффект изохорного процесса Q_V равен изменению внутренней энергии системы:

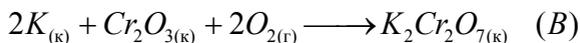
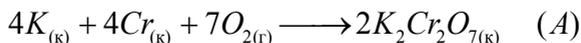
$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (38)$$

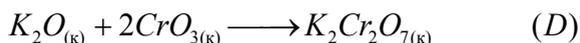
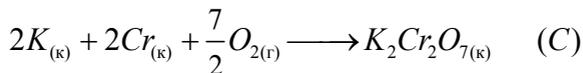
Поскольку подавляющее большинство химических реакций происходит при постоянном давлении, энергетический эффект реакции оценивают именно изменением энтальпии.

Уравнения химических реакций с указанием тепловых эффектов и агрегатных состояний (аллотропных модификаций) веществ называют **термохимическими уравнениями**. Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$), и во внешнюю среду выделяется теплота ($Q > 0$), называют **экзотермическими**. Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ($\Delta H > 0$), и система поглощает теплоту извне ($Q < 0$), называются **эндотермическими**.

Для сравнения тепловых эффектов различных реакций значения этих величин обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные. В качестве стандартных условий выбрано нормальное атмосферное давление 101,3 кПа и температура 298,15 К. Стандартные тепловые эффекты принято обозначать ΔH°_{298} .

Тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из простых веществ, находящихся в состояниях, наиболее устойчивых при стандартных условиях, называют **стандартной энтальпией образования вещества** ΔH°_{f298} (кДж/моль). Так, из всех приведенных ниже гипотетических уравнений реакций образования дихромата калия, тепловой эффект только одной из них – реакции (С) – соответствует стандартной энтальпии образования кристаллического дихромата калия:



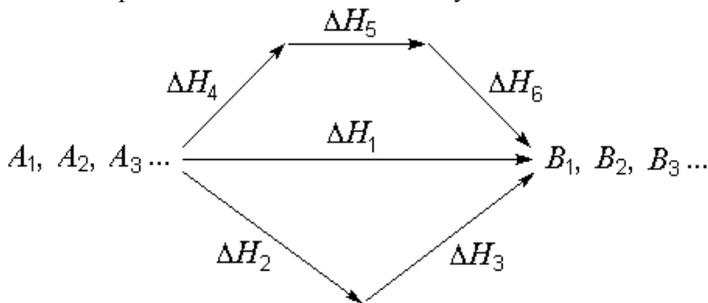


Энтальпии образования простых веществ в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю. Обратите внимание, что не всегда процесс образования сложного вещества из простых, которому соответствует ΔH_{f298}^0 , можно рассматривать как способ получения этого вещества.

Энтальпию образования определить экспериментально можно не для всех веществ из-за сложности проведения или практической неосуществимости многих реакций, поэтому величины энтальпий образования для целого ряда веществ получены расчетным способом, основанным на законе Гесса.

Закон Гесса является основным законом термохимии и представляет собой частный случай первого начала термодинамики: тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических ($p = const, T = const$) или изохорно-изотермических ($V = const, T = const$) условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути ее протекания.

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ $A_1, A_2, A_3 \dots$ в продукты реакции $B_1, B_2, B_3 \dots$, который может быть осуществлен различными способами в одну или несколько стадий:



Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов. В термохимических расчетах обычно используют ряд следствий из закона Гесса, ниже приводятся некоторые из них:

▪ Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот (энтальпий) образования продуктов реакции и исходных веществ (реагентов), умноженных на стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H = \sum_i (v_i \Delta H_{f_i})_{\text{прод.}} - \sum_j (v_j \Delta H_{f_j})_{\text{реаг.}} \quad (39)$$

где v_i, v_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Например, для некоторой химической реакции:



стандартная энтальпия реакции равна:

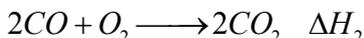
$$\Delta H_{298}^{\circ} = (c \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(C) + d \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(D)) - (a \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(A) + b \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(B))$$

▪ С термохимическими уравнениями можно обращаться точно так же, как и с обычными математическими уравнениями: складывать, вычитать, умножать на константу и тем самым рассчитывать тепловой эффект той реакции, которую трудно осуществить или довести до конца.

Например, экспериментально определить тепловой эффект реакции сгорания графита до оксида углерода(II) CO затруднительно, так как процесс сопровождается одновременным протеканием второй реакции – реакции окисления CO в CO_2 :



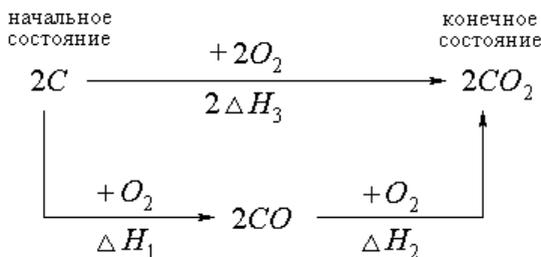
Однако можно экспериментально определить тепловой эффект отдельной реакции превращения CO в CO_2 :

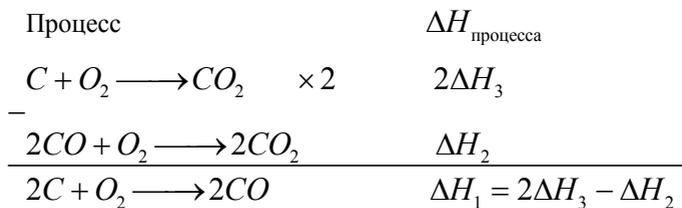


Кроме того, легко определяется экспериментально и тепловой эффект процесса полного сгорания графита, т.е. энтальпия образования CO_2 :



Тогда энтальпия процесса перехода графита в CO может быть рассчитана по схеме:





Величина ΔH_1 характеризует тепловой эффект реакции образования 2 моль оксида углерода(II). Для того чтобы найти энтальпию образования CO , необходимо пересчитать тепловой эффект данной реакции на один моль продукта:



Одним из факторов, определяющих направление самопроизвольного протекания процесса, является тенденция к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией, т.е. экзотермичность реакции ($\Delta H < 0$, энтальпийный фактор); тем не менее, возможно самопроизвольное протекание и эндотермических реакций ($\Delta H > 0$). Это связано с тем, что протекание большинства процессов сопровождается не только энергетическими эффектами, но и изменением упорядоченности расположения частиц относительно друг друга: частицам присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Термодинамическая функция состояния, характеризующая степень неупорядоченности системы, называется **энтропией** S (Дж/К). Энтропия вещества тем выше, чем меньше упорядоченность частиц этого вещества. Наименьшее значение энтропии, равное 2 Дж/(моль·К), из всех простых веществ при 25 °С имеет углерод в аллотропной форме алмаза, так как для кристаллической решетки алмаза характерна особенно высокая упорядоченность.

Энтропия прямо пропорциональна термодинамической вероятности системы W , которая определяется как число микросостояний, составляющих данное макросостояние системы:

$$S = k \ln W \quad (40)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Другими словами, энтропия может трактоваться как мера термодинамической вероятности состояния системы.

Согласно **второму началу термодинамики**, энтропия изолированной системы не может самопроизвольно убывать:

$$\Delta S \geq 0$$

С точки зрения статистической термодинамики (40) второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом: система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Согласно **третьему началу термодинамики**, изменение энтропии в любых изотермических процессах уменьшается с понижением температуры и при температуре, стремящейся к абсолютному нулю, обращается в ноль:

$$\Delta S \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0$$

В соответствии с **постулатом Планка**, при абсолютном нуле не только изменение энтропии ΔS , но и сами энтропии любых индивидуальных веществ S обращаются в ноль, если они находятся в форме идеальных кристаллов:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Таким образом, в отличие от энтальпии образования вещества, характеризующей изменение энтальпии при протекании строго определенной реакции и имеющей условную точку отсчета – стандартную энтальпию образования простых веществ, равную нулю, энтропия является абсолютной величиной для каждого вещества. Действительно, для вещества в состоянии идеального кристалла термодинамическая вероятность W равна единице, т.е. наивысшему значению степени упорядоченности, откуда согласно второму началу термодинамики в статистической формулировке (40) энтропия этого вещества равна нулю. Это и есть точка отсчета значений энтропии всех веществ.

Поскольку энтропия есть функция состояния, изменение энтропии в ходе химического процесса (энтропия реакции ΔS) определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути реакции. Энтропия реакции может быть рассчитана по уравнению, аналогичному уравнению (39), на основании величин энтропий реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta S = \sum_i (\nu_i S_i)_{\text{прод.}} - \sum_j (\nu_j S_j)_{\text{реакт.}} \quad (41)$$

Следует подчеркнуть, что и энтальпия, и энтропия системы изменяются не только в процессе химических реакций, но и при фазовых переходах.

Стремление системы к беспорядку проявляется тем в большей степени, чем выше температура; произведение $T\Delta S$ количественно оценивает эту тенденцию и называется энтропийным фактором.

Движущие силы химической реакции в общем случае обусловлены одновременным действием двух факторов – энтальпийного, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии ($\Delta H < 0$), и энтропийного, отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности ($T\Delta S > 0$).

Закрытую систему, находящуюся в изобарно-изотермических условиях, характеризует функция состояния системы, называемая **изобарно-изотермическим потенциалом**, или **свободной энергией Гиббса G** (кДж):

$$G = H - TS \quad (42)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (43)$$

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG в процессе химической реакции может быть вычислено также при помощи уравнения, аналогичного уравнению (39), через величины свободных энергий Гиббса образования реагентов и продуктов реакции.

Величина изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической реакции есть мера химического сродства исходных веществ, т.е. их способности к химическому взаимодействию между собой в данных условиях.

Критерием самопроизвольного протекания химических реакций в закрытых системах в изобарно-изотермических условиях является отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), т.е. понижение свободной энергии системы. Необходимо подчеркнуть, что этот критерий позволяет оценить лишь *принципиальную возможность* протекания процесса.

На основании уравнения (43) можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину ΔG и сделать выводы о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин ΔH и ΔS .

▪ Экзотермические реакции, $\Delta H < 0$:

а) если $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$ при любых значениях T , следовательно, экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, могут протекать самопроизвольно при любых температурах;

б) если $\Delta S < 0$, реакция может протекать самопроизвольно при $\Delta H > T\Delta S$, т.е. при низких температурах.

▪ Эндотермические реакции, $\Delta H > 0$:

а) если $\Delta S > 0$, процесс может протекать самопроизвольно при $\Delta H < T\Delta S$, т.е. при высоких температурах;

б) если $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ при любых температурах, следовательно, самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Из приведенных выше рассуждений следует, что, если для некоторой реакции знаки ΔH и ΔS одинаковые, то существует такая температура, при

которой ΔG меняет знак, что говорит о смене направления разрешенного процесса.

В завершение этого раздела отметим, что значения стандартных энтальпий образования, энтропий и величин свободных энергий Гиббса образования целого ряда веществ с учетом их агрегатных состояний и аллотропных модификаций можно найти в справочной литературе, например, в [2, с. 223-225].

4.2. Основы химической кинетики

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизмы химических реакций. Если химическая реакция протекает в результате непосредственного превращения молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, то такая реакция называется элементарной или простой. Большинство химических реакций включает несколько элементарных реакций (стадий), такие реакции называют сложными. Совокупность элементарных реакций, из которых складывается сложная химическая реакция, называют механизмом химической реакции. В сложных химических реакциях скорость образования конечных продуктов реакции часто зависит от скорости лишь одной, наиболее медленно протекающей элементарной реакции; такая реакция, или стадия, называется лимитирующей.

Скорость химической реакции определяется числом элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций. Элементарный акт реакции состоит в таком соударении и дальнейшем взаимодействии молекул (перераспределении электронной плотности, разрыве старых и образовании новых химических связей), в результате которого образуются новые по составу и(или) строению вещества.

Количественной мерой скорости химической реакции является изменение количества вещества (Δv , моль) одного из реагентов или продуктов реакции в единицу времени в единице объема системы для гомогенных систем или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных систем:

$$v = \pm \frac{\Delta v}{V \Delta t} \quad (44)$$

$$v = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta t} \quad (45)$$

где Δt – интервал времени, в котором определяют скорость реакции, V – объем системы, S – площадь поверхности раздела фаз, на которой идет химическая реакция. Скорость химической реакции, как правило, выражается в моль/(л·с) для гомогенных систем и в моль/(м²·с) для гетерогенных систем. Знак «±» в уравнениях (44) и (45) вводится по той причине, что изменение количества

вещества имеет положительный знак для продуктов реакции, но отрицательный – для реагентов, в то время как скорость реакции – величина положительная.

Поскольку отношение количества вещества к объему системы есть молярная концентрация данного вещества (C , моль/л), уравнение (44) может быть преобразовано к виду:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (46)$$

Необходимо отметить, что уравнение (46) справедливо, если объем реакционной смеси не изменяется в процессе реакции.

Поскольку скорость реакции изменяется со временем, уравнения (44), (45) и (46) позволяют вычислить только среднюю скорость реакции в определенном временном интервале Δt . В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения. Истинная, или мгновенная, скорость реакции $v_{\text{ист.}}$ определяется как производная от концентрации по времени:

$$v_{\text{ист.}} = \pm \frac{dC}{dt} \quad (47)$$

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из них являются концентрация, температура и присутствие в системе катализатора.

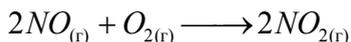
Необходимым условием для того, чтобы между частицами исходных веществ произошло химическое взаимодействие, является их соударение. Точнее говоря, частицы должны сблизиться друг с другом настолько, чтобы атомы одной из них испытывали бы действие электрических полей, создаваемых атомами другой. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ. В свою очередь, число соударений тем больше, чем больше концентрации реагирующих веществ. Количественно зависимость между скоростью реакции и концентрацией определяется **законом действующих масс**: при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. В общем случае для гомогенной реакции, протекающей в соответствии с уравнением:



математическое выражение закона действующих масс (кинетическое уравнение) имеет вид:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (48)$$

где a и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости данной реакции. Например, для реакции окисления оксида азота(II):



выражение для зависимости скорости химической реакции от концентраций взаимодействующих веществ будет иметь вид:

$$v = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}$$

Вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц крайне мала. Поэтому химические реакции, уравнения которых содержат большее число частиц, являются сложными и представляют собой совокупность последовательно или параллельно протекающих процессов. В подобных случаях закон действующих масс применим только к каждой отдельной элементарной стадии реакции, но не к реакции в целом. Элементарные реакции обычно классифицируют в соответствии с числом частиц, принимающих участие в акте взаимодействия, которое и определяет **молекулярность** элементарной реакции. Элементарные реакции бывают мономолекулярными, бимолекулярными и реже – тримолекулярными.

Стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции и показатели степеней в кинетическом уравнении совпадают в редких случаях, когда химическая реакция состоит из одного акта. Показатели степеней при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении называются **порядком реакции** по этим реагентам, а их сумма – общим или суммарным порядком реакции. Порядок реакции не следует отождествлять со стехиометрическими коэффициентами, это экспериментально определяемая величина, зависящая от механизма реакции.

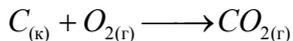
Константа скорости реакции – это коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении, численно равный скорости данной реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

Гетерогенные реакции тесно связаны с процессами переноса вещества; в ходе гетерогенной реакции можно выделить, по меньшей мере, три стадии:

- 1) подвод реагирующего вещества к поверхности;
- 2) химическая реакция на поверхности;
- 3) отвод продукта реакции от поверхности.

Если энергия активации гетерогенной реакции невелика, то она протекает с высокой скоростью при условии, что подвод реагирующего вещества к поверхности и отвод продукта от нее происходят достаточно быстро. Следова-

тельно, скорость таких гетерогенных реакций определяется скоростью переноса вещества. Так, реакция горения угля:



химическая стадия которой требует небольшой энергии активации, протекает тем быстрее, чем интенсивнее подается к углю кислород. Если же энергия активации достаточно велика, лимитирующей стадией гетерогенной реакции является вторая стадия – собственно химическая реакция; скорость протекания таких реакций не будет возрастать при усилении перемешивания. Например, реакция окисления железа кислородом влажного воздуха не ускоряется при увеличении подачи воздуха к поверхности металла.

В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действующих масс (48) входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости реакции. Например, для реакции горения угля закон действующих масс запишется следующим образом:

$$v = k' \cdot const \cdot C_{O_2} = k \cdot C_{O_2}$$

где $k = k' \cdot const$.

При фиксированной температуре химическая реакция возможна, если взаимодействующие молекулы обладают определенным запасом энергии, который необходим для преодоления взаимного отталкивания электронных оболочек молекул, разрыва или ослабления связей между атомами исходных веществ. Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, столкновение будет неэффективным и не приведет к образованию новой молекулы. **Энергия активации** (E_a , кДж/моль) – некоторая избыточная энергия по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение было эффективным, т.е. привело бы к образованию нового вещества. Молекулы, обладающие необходимым запасом энергии, называют активными (активированными). Энергия активации различных химических реакций различна. Ее величина является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.

Константа скорости химической реакции и энергия активации реакции связаны **уравнением Аррениуса**:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (49)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, характеризующий общее число эффективных соударений частиц (его размерность совпадает с размерностью

k), R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, T – абсолютная температура, K . Из (49) следует, что при постоянной температуре скорость реакции определяется величиной энергии активации, т.е. природой реагирующих веществ.

С ростом температуры число активных молекул возрастает, что приводит к увеличению скорости реакции. Количественно влияние температуры на скорость гомогенных реакций определяется **правилом Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в среднем в 2-4 раза; математически правило Вант-Гоффа выражается уравнением:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (50)$$

где v_1 – скорость реакции при температуре T_1 , v_2 – скорость реакции при температуре T_2 , γ – **температурный коэффициент** скорости химической реакции (температурный коэффициент Вант-Гоффа), показывающий, во сколько раз возрастает скорость химической реакции при повышении температуры системы на 10°C . В случае, если задан только интервал изменения температур ΔT , и неизвестны непосредственно значения T_1 и T_2 , можно воспользоваться иной формой уравнения (50):

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} \quad (51)$$

Температурный коэффициент разных реакций различен, однако при обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4.

Из уравнения Аррениуса следует, что существуют две принципиальные возможности ускорения химической реакции: увеличение температуры проведения реакции и снижение энергии активации. Для снижения энергии активации реакции используют **катализаторы** – вещества, которые ускоряют химическую реакцию, снижая ее энергию активации за счет образования промежуточных соединений с реагирующими веществами – каталитических комплексов, обладающих меньшей энергией. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически более доступны. Так, на рис. 19 представлена энергетическая схема гомогенной реакции:



протекающей в отсутствие катализатора через образование активированного комплекса $A^{\cdots}B$; этот процесс характеризуется высоким значением энергии активации E_a . При введении в систему катализатора K данная реакция проте-

кает с двумя промежуточными стадиями через образование других активированных комплексов – $A \cdots K$ и $K \cdots A \cdots B$, причем величины энергий активации каждой из этих стадий (E'_a и E''_a) меньше энергии активации реакции в отсутствие катализатора. При этом самая высокая энергия активации одного из новых переходных состояний (в рассматриваемом случае – E''_a) будет определять энергию активации каталитической реакции.

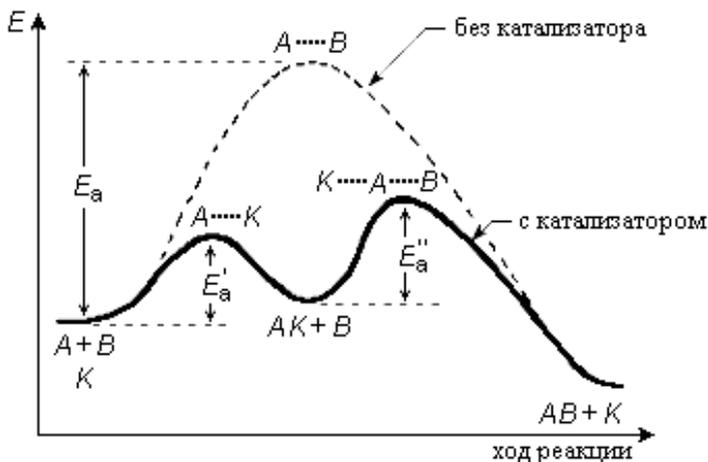


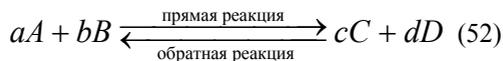
Рис. 19. Влияние катализатора на энергию активации реакции

Очевидно, что катализатор снижает энергию активации как прямой, так и обратной реакций. Катализатор не входит в состав продуктов реакции, т.е. не расходуется в процессе реакции.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу, в случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

4.3. Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на две группы: необратимые и обратимые реакции. Необратимые реакции протекают до конца – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Химические реакции, которые осуществляются во взаимно противоположных направлениях при одних и тех же условиях, называют **обратимыми реакциями**:



В случае обратимой реакции ни одно из веществ-участников реакции не расходуется полностью. Особенность обратимых реакций состоит в том, что по мере расходования реагентов и накопления продуктов реакции возрастает скорость обратной реакции, в то время как скорость прямой реакции уменьшается в соответствии с законом действующих масс; так продолжается до тех пор, пока скорости прямой $v_{\text{пр}}$ и обратной $v_{\text{обр}}$ реакций не станут равны, т.е. до наступления **химического равновесия** (рис. 20):

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \quad (53)$$

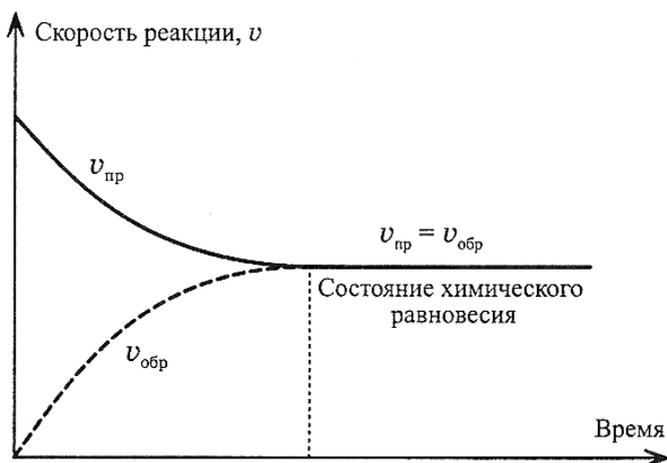


Рис. 20. Изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени

Концентрации веществ-участников химической реакции, установившиеся при равновесии, называют равновесными концентрациями и обозначают квадратными скобками, например: $[A]$ — равновесная концентрация вещества A .

Количественной характеристикой химического равновесия служит **константа химического равновесия** K , определяемая как отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} \quad (54)$$

Из уравнения (54) вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции отличается от скорости обратной реакции при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Для некоторой гомогенной реакции, протекающей в соответствии со схемой (52), на основании условия химического равновесия (53) и с учетом закона действующих масс (48) можно записать:

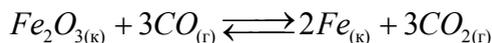
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (55)$$

Таким образом, константа равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов прямой реакции в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций реагентов прямой реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

При постоянной температуре константа равновесия обратимой реакции представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ, которое устанавливается при равновесии. В условиях равновесия концентрации всех веществ-участников реакции взаимосвязаны. Изменение концентрации любого из этих веществ повлечет за собой изменение концентраций всех остальных веществ; в итоге в системе установятся новые концентрации, однако соотношение между ними останется прежним, отвечающим величине константы равновесия.

Очевидно, что при значениях константы равновесия, больших единицы, равновесие реакции смещено в сторону образования продуктов реакции, а при значениях, меньших единицы, – в сторону образования исходных веществ.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия, так же как и в выражение закона действующих масс, входят концентрации только тех веществ, которые находятся в наиболее подвижной (газовой или жидкой) фазе. Например, константа равновесия химической реакции:



имеет вид:

$$K = \frac{[CO_2]^3}{[CO]^3}$$

Константа равновесия химической реакции зависит только от природы реагирующих веществ и от температуры системы.

Константа равновесия реакции при некоторой температуре T связана со стандартным изменением свободной энергии Гиббса уравнением:

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K \quad (54)$$

Химическая система, пришедшая в состояние равновесия, будет находиться в нем до тех пор, пока условия сохраняются неизменными; при изменении внешних условий происходит смещение химического равновесия. Через некоторое время оно вновь восстанавливается, но уже при ином соотношении концентраций веществ, т.е. система переходит в новое равновесное состояние.

Принцип Ле Шателье-Брауна – принцип, определяющий влияние различных факторов на равновесие системы: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, равновесие сместится в сторону той реакции, прямой или обратной, которая ослабит это воздействие. Вызвать смещение равновесия можно, изменяя температуру проведения реакции, уменьшая или увеличивая концентрации веществ-участников реакции, изменяя давление в системе (только для реакций, протекающих с изменением числа молекул газообразных веществ).

При повышении температуры равновесие смещается в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, т.е. в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры приводит к противоположному результату: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровождается выделением теплоты, т.е. в сторону экзотермической реакции.

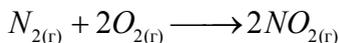
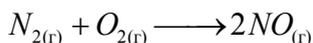
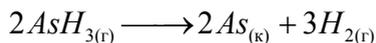
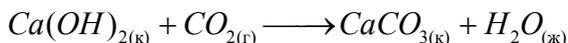
При увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расходования этого вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества. Изменение количества вещества в твердой фазе не вызывает смещения гетерогенного химического равновесия.

Если в реакции участвуют вещества в газообразном состоянии, смещение равновесия может быть вызвано изменением давления в системе путем уменьшения или увеличения объема системы. При увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т.е. в сторону понижения давления. При уменьшении давления равновесие сдвигается в направлении возрастания числа молекул газов, т.е. в сторону увеличения давления. Если в ходе реакции общее число молекул газообразных веществ не изменяется, то сжатие или расширение системы не приводит к нарушению равновесия.

Смещение положения равновесия химической реакции под воздействием катализатора невозможно, так как вблизи состояния равновесия катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции.

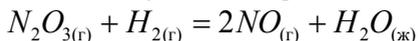
Вопросы и задания для самопроверки

1. Дайте определение изобарных, изохорных и изотермических процессов.
2. Дайте определение открытой, закрытой и изолированной термодинамических систем. Приведите примеры соответствующих систем.
3. Дайте определение внутренней энергии системы. Из каких видов энергий она складывается?
4. Сформулируйте первое начало термодинамики.
5. Какие процессы называют экзотермическими, а какие – эндотермическими? Приведите примеры.
6. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.
7. Стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю. Равны ли нулю стандартные энтропии простых веществ? Почему?
8. Составьте уравнения химических реакций, тепловые эффекты которых при стандартных условиях соответствуют стандартным энтальпиям образования: а) кристаллического карбоната калия; б) жидкой ортофосфорной кислоты; в) кристаллического оксида алюминия; г) кристаллического сульфата меди(II); д) жидкой азотной кислоты.
9. Какое количество теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена C_2H_2 при стандартных условиях, если продуктами сгорания являются пары воды и оксид углерода(IV)?
10. Сформулируйте второе начало термодинамики.
11. Сформулируйте постулат Планка.
12. Приведите примеры фазовых переходов, приводящих к увеличению и к уменьшению энтропии системы.
13. Предскажите, аргументируя свои предположения, знак изменения энтропии при протекании следующих реакций:



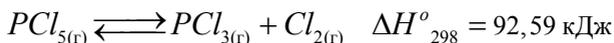
14. Может ли некоторая химическая реакция протекать самопроизвольно при любой температуре, если для нее: а) $\Delta H^{\circ}_{298} = -340$ кДж, $\Delta S^{\circ}_{298} = 60$ Дж/К; б) $\Delta H^{\circ}_{298} = 120$ кДж, $\Delta S^{\circ}_{298} = -40$ Дж/К?
15. При каких температурах некоторая химическая реакция может протекать самопроизвольно, если для нее: а) $\Delta H^{\circ}_{298} = 840$ кДж, $\Delta S^{\circ}_{298} = 580$ Дж/К; б) $\Delta H^{\circ}_{298} = -360$ кДж, $\Delta S^{\circ}_{298} = -180$ Дж/К?

16. Вычислите изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции на основании значений стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий веществ-участников реакции:



и сделайте вывод о возможности протекания данной реакции в стандартных условиях.

17. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению:

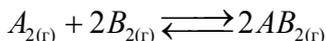


18. Какие системы называют гомогенными, а какие – гетерогенными? Приведите примеры.

19. Что такое мгновенная, или истинная скорость реакции? Как она определяется?

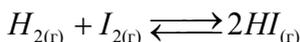
20. Какие ограничения имеет закон действующих масс? Что такое порядок реакции?

21. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества A_2 , чтобы при уменьшении концентрации вещества B_2 в 4 раза скорость прямой реакции:



не изменилась?

22. Константа скорости прямой реакции:



при некоторой температуре равна 0,16 л/(моль·с). Начальные концентрации водорода и йода были равны 0,04 моль/л и 0,05 моль/л соответственно. Вычислите скорость данной реакции в момент времени, к которому в системе останется 0,03 моль/л водорода.

23. Некоторая химическая реакция при 20 °С заканчивается за 16 мин, а при 70 °С – за 0,5 мин. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?

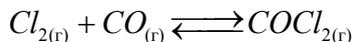
24. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при повышении температуры ее проведения на 40 °С, если при повышении температуры на 10 °С скорость данной реакции возрастает в 3 раза?

25. В чем состоит принцип действия катализаторов?

26. Химическое равновесие называют динамическим. Как вы понимаете это утверждение?

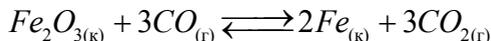
27. Каков физический смысл константы равновесия? Что она показывает?

28. Вычислите константу равновесия системы:



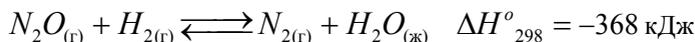
при некоторой температуре, если известно, что исходные концентрации хлора и оксида углерода(II) были равны соответственно 0,9 моль/л и 1,2 моль/л, а равновесие в системе установилось при концентрации фосгена $COCl_2$, равной 0,4 моль/л.

29. Константа равновесия реакции:



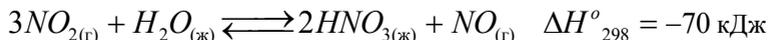
при некоторой температуре равна 0,125. Рассчитайте равновесные концентрации CO и CO_2 , если известно, что начальная концентрация оксида углерода(II) была равна 0,032 моль/л.

30. В каком направлении сместится равновесие химической реакции:



при а) понижении температуры, б) уменьшении объема системы? Дайте аргументированный ответ.

31. В каком направлении сместится равновесие химической реакции:



при а) повышении температуры, б) уменьшении давления в системе? Дайте аргументированный ответ.

32. Вызывает ли смещение химического равновесия введение в систему катализатора? Ответ мотивируйте.

5. Свойства растворов

5.1. Общие сведения о растворах

Растворы – это многокомпонентные физико-химические гомогенные системы переменного состава. Компонент, который присутствует в большем количестве, и который в данных условиях находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор, считают растворителем, остальные составляющие раствора – растворенными веществами. В простейшем случае раствор является двухкомпонентным, образованным растворителем и растворенным веществом. В широком смысле под растворами понимаются гомогенные смеси в любом агрегатном состоянии.

Растворы бывают газообразные (газовые смеси), жидкие и твердые. Газообразным раствором является, например, воздух. Морская вода – наиболее распространенный в природе жидкий раствор различных солей и газов в воде. К твердым растворам относятся стекло и многие металлические сплавы. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы. Говоря далее о жидких растворах, мы в первую очередь будем подразумевать водные растворы.

Различают истинные и коллоидные растворы. В истинных растворах, часто называемых просто растворами, размер частиц растворенных веществ не превышает 10^{-9} м; такие частицы нельзя обнаружить ни визуальными, ни оптическими методами.

Коллоидные растворы лежат между истинными растворами и механическими смесями: это микрогетерогенные высокодисперсные системы с размером частиц от 10^{-9} до 10^{-7} м. В коллоидных растворах дисперсная фаза обычно находится в виде частиц, содержащих от тысяч до миллиарда атомов. Коллоидные растворы агрегативно неустойчивы: без специальной стабилизации коллоидные частицы объединяются и оседают. Коллоидные растворы отличаются от истинных тем, что их частицы сильно рассеивают проходящий через них свет и делают заметным путь прохождения светового луча (эффект Тиндаля).

Далее мы будем рассматривать только истинные растворы; коллоидные растворы являются предметом изучения коллоидной химии.

Современная теория растворов является результатом синтеза двух различных точек зрения – физической и химической теорий растворов. С одной стороны, образование растворов всегда связано с теми или иными физическими процессами. При растворении происходит разрушение кристаллических решеток веществ и диффузия образующихся частиц в среде растворителя. Благодаря диффузии частицы удаляются с поверхности растворяющегося вещества и равномерно распределяются по всему объему растворителя.

С другой стороны, растворение веществ сопровождается тепловыми эффектами – выделением или поглощением теплоты – в зависимости от при-

роды вещества. При растворении в воде, например, гидроксида калия, серной кислоты наблюдается сильное разогревание, а при растворении нитрата аммония – сильное охлаждение раствора. Тепловой эффект процесса растворения свидетельствует о химическом взаимодействии частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя.

Теплота растворения – это количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся при растворении 1 моль вещества. Общий тепловой эффект растворения зависит от тепловых эффектов нескольких процессов:

- разрушения кристаллической решетки, этот процесс всегда требует энергетических затрат;
- диффузии растворенного вещества в растворителе, которая также сопровождается затратой энергии;
- химического взаимодействия частиц растворяемого вещества и растворителя, которое сопровождается образованием химических связей и, как следствие, выделением теплоты.

Если энергетические затраты на разрушение кристаллической решетки и диффузию превосходят выигрыш энергии при химическом взаимодействии растворяемого вещества с растворителем, растворение идет с поглощением теплоты, в противном случае растворение представляет собой экзотермический процесс.

Процесс химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем называют **сольватацией** (или **гидратацией**, если растворителем является вода), а образующиеся в результате этого процесса химические соединения – **сольватами** (или **гидратами**).

Особенно склонны к гидратации ионы. Ионы присоединяют полярные молекулы воды, в результате чего образуются гидратированные ионы (рис. 21).

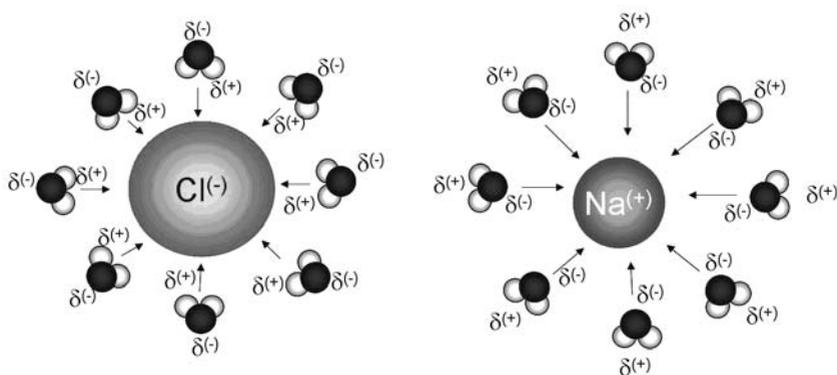


Рис. 21. Гидратация ионов в водном растворе

Многие гидраты непрочно и разлагаются при выделении их в свободном виде, однако в ряде случаев образуются прочные соединения, которые можно легко выделить из раствора кристаллизацией. При этом выпадают кристаллы, содержащие молекулы воды. Кристаллические вещества, в состав которых входит химически связанная вода, называют **кристаллогидратами**; воду, входящую в состав кристаллогидратов, называют кристаллизационной водой. Кристаллизационная вода обычно может быть удалена нагреванием, однако некоторые соединения, например, $BeC_2O_4 \cdot H_2O$, устойчивы только в форме кристаллогидрата и не могут быть обезвожены без разложения. Кристаллогидратами являются многие природные минералы, например, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, мирабилит (глауберова соль) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и др.

Гидратацией ионов объясняется наблюдаемое в некоторых случаях изменение окраски при растворении вещества. Например, безводный сульфат меди(II) бесцветен, бесцветны также безводные ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} . При растворении сульфата меди(II) в воде образуется раствор голубого цвета; при его выпаривании выпадают кристаллы, в узлах кристаллических решеток которых находятся гидратированные ионы меди $Cu(H_2O)_4^{2+}$, обладающие голубой окраской, и бесцветные гидратированные сульфат-ионы $[SO_4 \cdot H_2O]^{2-}$. Эти ионы и образуют кристаллы медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Жидкие растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями. Как и химические соединения, они однородны, процессы их образования сопровождаются довольно значительными энергетическими и объемными эффектами. Например, при смешении 1 л этилового спирта с 1 л воды при 25 °С объем образующегося раствора оказывается равным не 2 л, а 1,93 л; в данном случае уменьшение объема на 3,5% обусловлено в основном образованием водородных связей между гидроксильными группами молекул спирта и воды, а также разрушением льдоподобных структур воды.

С другой стороны, состав растворов в некотором интервале концентраций растворенных веществ, температур и давлений может меняться непрерывно, т.е., в отличие от химических соединений, растворы не подчиняются закону постоянства состава, что приближает их к механическим смесям. Они, как и смеси, могут быть разделены на составные части. Таким образом, процесс растворения есть физико-химический процесс, а растворы представляют собой физико-химические системы.

По характеру взаимодействия компонентов растворы принято подразделять на две категории – идеальные, являющиеся физической абстракцией, и реальные. Если компоненты раствора – малополярные вещества, близкие по химической природе, например, бензол и толуол, то при их взаимном раство-

рени энергетических или объемных изменений практически не наблюдается ($\Delta H \approx 0$, $\Delta V \approx 0$). При образовании таких растворов происходит лишь хаотическое распределение частиц без изменения межчастичного взаимодействия; такие растворы называют **идеальными**, в них каждый компонент ведет себя максимально независимо. Свойства идеальных растворов, подобно свойствам разреженных газовых смесей, не зависят от природы растворенных веществ, а определяются лишь их концентрацией. По некоторым свойствам к идеальным растворам близки крайне разбавленные растворы, в них можно пренебречь взаимодействием между частицами растворенного вещества из-за их разоб-щенности.

В **реальных** растворах взаимодействие между частицами растворителя и растворенного вещества осуществляется достаточно интенсивно, в них присутствуют молекулы растворителя, молекулы и ионы растворенного вещества, а также продукты их взаимодействия.

При внесении растворяемого вещества в растворитель процесс раство-рения идет самопроизвольно ($\Delta G < 0$), раствор остается ненасыщенным. **Нена-сыщенным** называют раствор, в котором при данных температуре и давлении возможно дальнейшее растворение уже содержащегося в нем вещества; нена-сыщенные растворы всегда представляют собой однофазные системы.

При постоянном давлении и постоянной температуре концентрация рас-творенного вещества в том или ином растворителе увеличивается не беско-нечно. После перехода в раствор определенного количества вещества оно пе-рестает растворяться, достигается максимальная концентрация растворенного вещества, которая в дальнейшем остается постоянной. Наступает фазовое рав-новесие ($\Delta G = 0$):



Это равновесие является динамическим: какая-то часть вещества непре-рывно переходит в раствор, в то время как такая же часть этого вещества вы-деляется из раствора. В такой системе при сохранении условий неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток рас-творяемого вещества. Раствор, в котором данное вещество при данных усло-виях больше не растворяется, т.е. раствор, находящийся в фазовом равновесии с растворяемым веществом, называют **насыщенным**. Равновесное состояние такого раствора может быть нарушено только в результате изменения темпе-ратуры, давления или введения других веществ.

Для подавляющего большинства твердых тел растворимость увеличивается с повышением температуры и уменьшается с ее понижением. Если рас-твор, насыщенный при нагревании, осторожно охладить так, чтобы не допус-тить выделения кристаллов вещества, то образуется **пересыщенный** раствор –

раствор, в котором при данных условиях содержится большее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе. Такие растворы представляют собой неустойчивые метастабильные системы ($\Delta G > 0$). Встряхивание или внесение в такой раствор затравки вызывает кристаллизацию; происходит выделение избытка растворенного вещества, и раствор становится насыщенным. Система таким образом переходит в состояние истинного равновесия, что сопровождается убылью свободной энергии Гиббса.

Способность вещества переходить в раствор называется **растворимостью**, обычно ее выражают в граммах растворенного вещества на литр или 100 г растворителя. Растворимость различных веществ колеблется в очень широких пределах, при этом следует иметь в виду, что абсолютно нерастворимых веществ нет.

В отличие от твердых тел, растворимость газов с повышением температуры уменьшается. При повышении давления растворимость газов возрастает.

5.2. Основные способы выражения содержания растворенного вещества в растворе

Одним из основных параметров состояния раствора, наряду с температурой и давлением, является **концентрация** – величина, выражающая относительное содержание растворенного вещества в растворе. Известны различные способы выражения концентрации растворов, рассмотрим наиболее часто применяемые из них.

1. **Массовая доля ω** , или **процентная концентрация $C_{\%}$** , – это соотношение масс растворенного вещества $m_{в-ва}$ и раствора $m_{р-ра}$, выраженное в долях или процентах соответственно:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \quad (57)$$

$$C_{\%} = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100\% = \omega \cdot 100\% \quad (58)$$

С учетом того, что масса бинарного раствора складывается из массы растворенного вещества и массы растворителя $m_{р-ля}$, а также что масса раствора может быть выражена через его плотность ($\rho_{р-ра}$, г/мл) и объем ($V_{р-ра}$, мл):

$$m_{р-ра} = V_{р-ра} \cdot \rho_{р-ра} \quad (59)$$

можно записать:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{m_{в-ва} + m_{р-ля}} = \frac{m_{в-ва}}{V_{р-ра} \cdot \rho_{р-ра}} \quad (60)$$

Можно считать, что процентная концентрация показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора. Например, в 100 г ($m_{\text{р-ра}}$) 2%-ного раствора хлорида натрия содержится 2г NaCl ($m_{\text{в-ва}}$) и, соответственно, 98 г воды ($m_{\text{р-ля}}$).

2. **Мольная доля** x_i i -того компонента раствора представляет собой отношение количества данного вещества (v_i , моль) к суммарному количеству вещества всех компонентов раствора:

$$x_i = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^k V_j} \quad (61)$$

где k – количество компонентов раствора. Для бинарного раствора, состоящего из одного растворенного вещества и растворителя, мольная доля растворенного вещества может быть определена по формуле:

$$x_{\text{в-ва}} = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{в-ва}} + V_{\text{р-ля}}} \quad (62)$$

3. **Моляльная концентрация**, или моляльность C_m (моль/кг) – величина, показывающая, какое количество растворенного вещества приходится на 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{V_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \quad (63)$$

С учетом (6) получим:

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}}(\text{г})}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}(\text{кг})} \quad (64)$$

4. **Молярная концентрация**, или молярность C_M (моль/л) – величина, показывающая, какое количество растворенного вещества содержится в 1 литре раствора:

$$C_M = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} \quad (65)$$

Для молярной концентрации принята также следующая система обозначений: запись «1М раствор» означает, что молярная концентрация данного раствора составляет 1 моль/л.

5. **Молярная концентрация эквивалентов** (нормальность, нормальная концентрация) C_N (моль/л) – величина, показывающая, какое количество эквивалентов данного вещества содержится в 1 литре раствора:

$$C_N = \frac{V_{\text{Э в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \quad (66)$$

или, с учетом (16), (6) и (65):

$$C_N = \frac{V_{\text{Э в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{V_{\text{в-ва}}}{f_{\text{Э в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{f_{\text{Э в-ва}} \cdot M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{C_M}{f_{\text{Э в-ва}}} \quad (67)$$

Для нормальной концентрации принята также следующая система обозначений: записи «1н. раствор» или «1N раствор» означают, что нормальная концентрация данного раствора составляет 1 моль/л.

Для того чтобы рассчитать, в каких объемных отношениях (V_1 и V_2) следует смешать растворы с некоторыми значениями нормальных концентраций (C_{N1} и C_{N2}) так, чтобы растворенные вещества прореагировали между собой полностью, необходимо прибегнуть к **закону эквивалентов** в формулировке, несколько отличной от рассмотренной нами ранее. В этом случае, исходя из определения нормальной концентрации раствора (66) и опираясь на закон эквивалентов (23), получим:

$$C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2 \quad (68)$$

или:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N2}}{C_{N1}} \quad (69)$$

Следовательно, равные объемы растворов одинаковой нормальности содержат равные количества вещества эквивалентов растворенных веществ.

В форме (69) закон эквивалентов применяется при проведении объемного анализа.

5.3. Растворы электролитов

По характеру взаимодействия растворенного вещества и растворителя растворы подразделяют на растворы неэлектролитов и растворы электролитов.

Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются **электролитами**. Вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток, называются **неэлектролитами**.

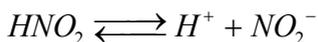
К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей, т.е. веществ, образованных ионными или ковалентными сильнополярными связями. Неэлектролитами являются вещества, образованные молекулами с неполярными или малополярными ковалентными связями. К неэлектролитам относится большая часть органических соединений. Ниже приводятся основные положения теории электролитической диссоциации:

▪ Электролиты в растворах под действием полярных молекул растворителя самопроизвольно распадаются на ионы. Этот процесс называется **электролитической диссоциацией**. Диссоциация также может происходить при плавлении твердых электролитов.

▪ Диссоциация – процесс обратимый: наряду с распадом молекул на ионы протекает процесс соединения ионов – ассоциация. При растворении одних электролитов равновесие диссоциации в значительной мере смещено в сторону диссоциированных форм, такие электролиты называют сильными. При растворении других электролитов диссоциация протекает в незначительной степени, такие электролиты называют слабыми.

▪ Ионы отличаются от атомов как по строению, так и по свойствам. В водных растворах ионы находятся в гидратированном состоянии.

▪ Раствор электролита, несмотря на наличие ионов, остается электро нейтральным: сумма положительных зарядов в растворе равна сумме отрицательных зарядов. Количество ионов каждого знака определяется стехиометрическими индексами в формуле электролита:



▪ В растворах или расплавах электролитов ионы движутся хаотично. При пропускании через раствор или расплав электролита электрического тока движение ионов приобретает направленный характер: положительно заряженные ионы (катионы) движутся к отрицательно заряженному электроду, отрицательно заряженные ионы (анионы) – к положительно заряженному электроду.

В зависимости от химического строения растворяющихся веществ их диссоциация протекает по-разному.

Рассмотрим механизм электролитической диссоциации веществ с ионной структурой на примере процесса диссоциации хлорида натрия $NaCl$ в водном растворе. Молекулы воды полярны, они представляют собой диполи. При растворении кристалла $NaCl$ в воде диполи воды ориентируются своим отрицательным полюсом к катионам Na^+ , а положительным – к анионам Cl^- на поверхности кристалла (рис. 22), происходит гидратация ионов. Такой вид взаимодействия относят к ион-дипольным взаимодействиям. Молекулы воды, притягивающиеся к ионам растворяемой соли, во много раз ослабляют притяжение ионов друг к другу, и гидратированные ионы разъединяются.

Одним из важных факторов, обуславливающих возможность диссоциации электролитов в водных растворах, является высокая диэлектрическая проницаемость воды. Диэлектрическая проницаемость вещества ϵ – величина, показывающая, во сколько раз силы взаимодействия между заряженными частицами в данной среде будут слабее, чем в вакууме. При $20^\circ C$ диэлектрическая проницаемость воды очень высока и равна 81; это означает, что в воде силы

притяжения между разноименно заряженными ионами ослабляются в 81 раз по сравнению с вакуумом.

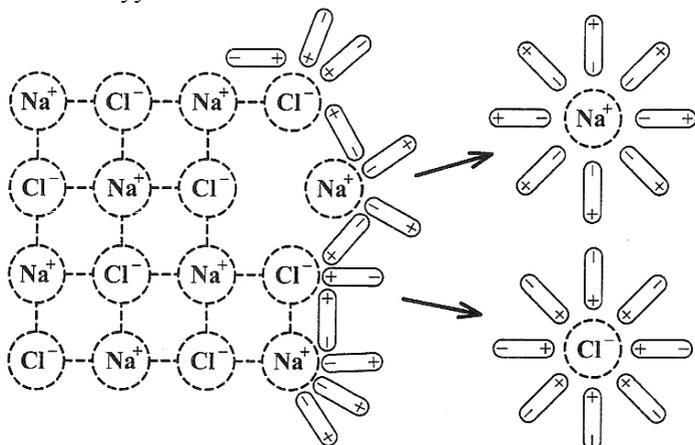


Рис. 22. Диссоциация вещества с ионной структурой

Диссоциации электролитов, молекулы которых образованы ковалентными полярными связями, предшествует процесс поляризации молекулы электролита под влиянием растворителя (рис. 23).

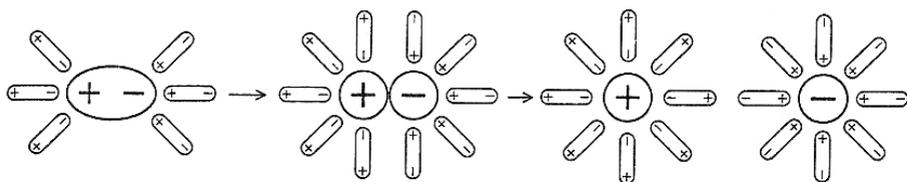
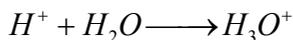


Рис. 23. Диссоциация вещества с молекулярной структурой

Так, при растворении хлороводорода в воде диполи воды ориентируются относительно диполя HCl . Такой вид взаимодействия относят к диполь-дипольным взаимодействиям. Под действием диполей воды происходит поляризация связи $H-Cl$, в результате чего общая электронная пара связи полностью смещается к атомной частице хлора. Происходит изменение характера химической связи: под влиянием полярных молекул воды ковалентная полярная связь превращается в ионную. Молекулы HCl диссоциируют с образованием гидратированных ионов, при этом ионы водорода H^+ взаимодействуют с молекулами воды с образованием гидратированных ионов гидроксония H_3O^+ :



Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита при данных условиях пользуются понятием степени электролитической диссоциации. **Степень электролитической диссоциации** α равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул электролита, введенных в раствор. Иными словами, это доля молекул электролита, распавшихся на ионы, которая может быть выражена не только в долях, но и в процентах:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N} \cdot (100\%) \quad (70)$$

где $N_{\text{дисс.}}$ – число молекул, распавшихся на ионы, N – общее число молекул растворенного вещества. На практике удобнее использовать иное, равнозначное определение, согласно которому число частиц в растворе выражается через их молярные концентрации:

$$\alpha = \frac{C_{M \text{ дисс.}}}{C_M} \cdot (100\%) \quad (71)$$

Степень электролитической диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации в растворе и температуры. С разбавлением и с повышением температуры степень электролитической диссоциации возрастает.

По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты подразделяют на слабые ($\alpha < 3\%$), средней силы ($3\% \leq \alpha \leq 30\%$) и сильные ($\alpha > 30\%$), при этом все указанные значения α относятся к 0,1н. растворам.

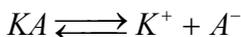
К сильным электролитам относятся:

- практически все соли (некоторые исключения: $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2$);
- сильные кислоты: HCl , HBr , HI , $HClO_4$, $HMnO_4$, H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HNO_3 и некоторые другие;
- сильные основания: $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $FrOH$, $Ra(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$.

5.3.1. Слабые электролиты

Электролитическая диссоциация – обратимый процесс. К равновесиям в растворах слабых электролитов применимы общие законы химического равновесия.

Важнейшей характеристикой слабого электролита служит константа его диссоциации K_d ; в общем случае при растворении слабого электролита KA в растворе устанавливается равновесие:



константа которого задается уравнением:

$$K_{\text{д}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} \quad (72)$$

Константа диссоциации не зависит от концентрации раствора электролита, определяется природой электролита и растворителя и зависит от температуры.

Выведем уравнение связи между степенью диссоциации слабого электролита α и его константой диссоциации $K_{\text{д}}$. Пусть аналитическая (исходная) молярная концентрация электролита равна C_M моль/л. К моменту установления равновесия в данной системе диссоциирует ($\alpha \cdot C_M$) моль/л электролита. Следовательно, в соответствии со стехиометрией данного процесса концентрации ионов в растворе составят:

$$[K^+] = \alpha \cdot C_M \text{ моль/л}$$

$$[A^-] = \alpha \cdot C_M \text{ моль/л}$$

Тогда концентрация недиссоциированной формы электролита в данном растворе будет равна:

$$[KA] = C_M - \alpha \cdot C_M = C_M \cdot (1 - \alpha) \text{ моль/л}$$

Выполнив подстановку полученных соотношений в уравнение (72), получим:

$$K_{\text{д}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha C_M \cdot \alpha C_M}{C_M \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha} \quad (73)$$

Уравнение связи между степенью диссоциации слабого электролита и его константой диссоциации называется **законом разбавления Оствальда**. В случае очень слабых электролитов, для которых $\alpha \ll 1$, закон разбавления Оствальда имеет вид:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 C_M \quad (74)$$

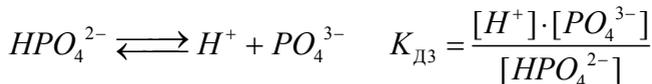
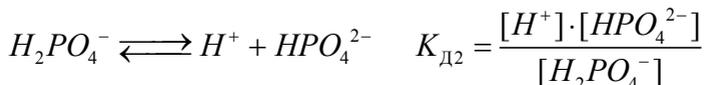
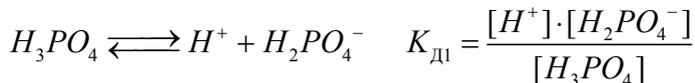
и, соответственно:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_M}} \quad (75)$$

Согласно (75) степень электролитической диссоциации слабого электролита с разбавлением раствора растет.

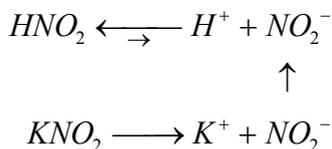
В растворах многоосновных кислот, а также оснований, содержащих несколько гидроксильных групп, устанавливаются ступенчатые равновесия, отвечающие последовательным стадиям диссоциации, каждая из которых ха-

рактируется своей константой диссоциации, например:

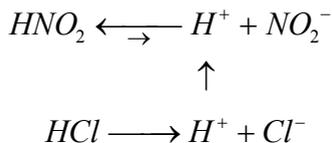


На каждой последующей стадии константа диссоциации меньше, чем на предыдущей, так как отщепление иона водорода при диссоциации кислоты или гидроксид-иона при диссоциации основания от противоположно заряженной частицы происходит труднее, чем от нейтральной молекулы, и тем в большей степени, чем больше заряд диссоциирующего иона. Значения констант диссоциации целого ряда слабых электролитов в водных растворах можно обнаружить в справочной литературе, например, в [2, с. 225-226].

Равновесие диссоциации слабого электролита, как и любое другое равновесие, смещается при изменении условий в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна. Так, введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) приводит к уменьшению степени диссоциации данного электролита. Подобное смещение равновесия диссоциации наблюдается, если к раствору слабой кислоты добавить растворимую соль той же кислоты:



Аналогичным образом, если к раствору слабой кислоты добавить некоторое количество сильной кислоты, равновесие диссоциации слабой кислоты сместится в сторону недиссоциированной формы за счет увеличения концентрации ионов водорода в растворе:



5.3.2. Сильные электролиты

В растворах сильных электролитов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика: вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образующие ионную атмосферу. В связи с этим все свойства электролита, зависящие от числа ионов, проявляются слабее, чем следовало бы ожидать при полной диссоциации электролита на не взаимодействующие между собой частицы. Поэтому, экспериментально определяя степень диссоциации сильного электролита, получают так называемую **кажущуюся степень диссоциации** a' , с поправкой на межионное взаимодействие. При этом чем выше концентрация раствора, тем в большей степени проявляется взаимодействие ионов, и тем меньше кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Для описания состояния ионов в растворе сильного электролита используют **активность** (a , моль/л) – условную (эффективную) концентрацию ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах:

$$a = f \cdot C_M \quad (76)$$

где f – безразмерный коэффициент активности иона, C_M – молярная концентрация иона, моль/л. Активность всегда меньше концентрации, однако в очень разбавленных растворах значения активности и концентрации достаточно близки. Поэтому для проведения оценочных расчетов в случае очень разбавленных растворов активности можно заменить концентрациями.

Приближенно можно считать, что в разбавленных растворах коэффициент активности иона в данном растворителе зависит только от заряда иона z и **ионной силы** раствора I , которая определяется как полусумма произведений молярной концентрации каждого иона, присутствующего в растворе, на квадрат его заряда:

$$I = \frac{1}{2}(C_{M1}z_1^2 + C_{M2}z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k (C_{Mi}z_i^2) \quad (77)$$

Значения коэффициентов активности ионов в зависимости от их заряда и ионной силы раствора можно обнаружить в справочной литературе, например, в [2, с. 226]. Ионная сила раствора является важной количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий в растворах электролитов. Зная ионную силу раствора, можно приближенно вычислить коэффициент активности иона по уравнению:

$$\lg f = -0,5z^2 \cdot \sqrt{I} \quad (78)$$

5.4. Коллигативные свойства растворов

Коллигативные свойства – это свойства растворов, зависящие при данных условиях только от числа частиц растворенного вещества и не зависящие от его химической природы. К коллигативным свойствам растворов относятся:

- диффузия;
- осмос и возникающее вследствие осмоса осмотическое давление;
- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем;
- повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов по сравнению с чистым растворителем.

5.4.1. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов

Уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов, выведены из условия, что частицы в растворе не взаимодействуют между собой (идеальные растворы). В некотором приближении разбавленные растворы неэлектролитов могут быть отнесены к идеальным растворам.

В растворе частицы растворенного вещества и растворителя равномерно распределяются по всему объему раствора. При смешивании двух растворов с разными концентрациями происходит самопроизвольный процесс выравнивания концентрации во всем объеме раствора, называемый **диффузией**. Если между двумя такими растворами поместить полупроницаемую мембрану, пропускающую только молекулы растворителя, то через нее пойдет односторонняя диффузия молекул растворителя, называемая осмосом. **Осмос** – это диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану из чистого растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный (рис. 24). Осмос приближает систему к равновесию в результате выравнивания концентраций по обе стороны полупроницаемой мембраны.

Количественной характеристикой осмоса является **осмотическое давление** π – давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой мембраной, т.е. давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился. Для идеальных растворов осмотическое давление рассчитывается по **закону Вант-Гоффа**:

$$\pi = C_M RT \quad (79)$$

где π – осмотическое давление, кПа, R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К), T – абсолютная температура, К.

Осмотические эффекты широко распространены в природе, поскольку большинство биологических мембран, например, стенки кишечника, стенки клеток – полупроницаемы. В технике используют обратный осмос, происходящий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое. В

этом случае через полупроницаемую мембрану происходит «выдавливание» чистого растворителя. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод и опреснения морской воды.

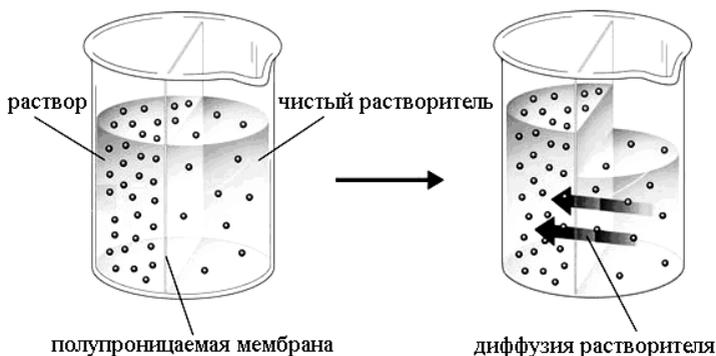


Рис. 24. Установление осмотического равновесия

Над каждой жидкостью устанавливается определенное давление пара; пар над жидкостью в состоянии равновесия называется насыщенным паром. При заданной температуре давление насыщенного пара над жидкостью p^o есть величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара растворителя понижается до величины p , так как теперь поверхность раствора частично занята сольватированными молекулами растворенного вещества, благодаря чему уменьшается поверхностная концентрация молекул самого растворителя, а, следовательно, и скорость его испарения. Разность:

$$\Delta p = p^o - p \quad (80)$$

называют **абсолютным понижением давления насыщенного пара** растворителя над раствором. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором будет тем значительнее, чем большее количество вещества в нем растворено, или, другими словами, чем меньше мольная доля растворителя в растворе.

Для двухкомпонентного раствора, состоящего из растворителя и растворенного вещества, давление насыщенного пара растворителя над раствором p может быть выражено через мольную долю растворителя $x_{\text{растворителя}}$:

$$p = p^o x_{\text{растворителя}} \quad (81)$$

Учитывая, что в двухкомпонентном растворе:

$$x_{\text{растворителя}} + x_{\text{растворенного вещества}} = 1$$

преобразуем уравнение (81) к виду:

$$p = p^{\circ}(1 - x_{\text{растворенного вещества}}) = p^{\circ} - p^{\circ}x_{\text{растворенного вещества}} \quad (82)$$

Отсюда:

$$\Delta p = p^{\circ} - p = p^{\circ}x_{\text{растворенного вещества}} \quad (83)$$

Отношение $\Delta p/p^{\circ}$ называют **относительным понижением давления насыщенного пара** растворителя над раствором; на основании (83) оно равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{\Delta p}{p^{\circ}} = x_{\text{растворенного вещества}} \quad (84)$$

Уравнение (84) является математическим выражением **закона Рауля**: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

В прямой зависимости от давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества находится температура кипения раствора. Любая жидкость – чистый растворитель или раствор – кипит при той температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным внешнему давлению. Если растворенное вещество нелетучее, т.е. давлением его насыщенных паров над раствором можно пренебречь, давление насыщенного пара над раствором равно парциальному давлению паров растворителя. Следовательно, давление насыщенных паров над раствором при любой температуре будет меньше, чем над чистым растворителем, и равенство его внешнему давлению будет достигаться при более высокой температуре. Таким образом, температура кипения раствора нелетучего вещества всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении.

Известно, что растворы замерзают при более низких температурах, чем соответствующие чистые растворители. Изменение температуры замерзания раствора, вызванное присутствием в нем растворенного вещества, можно объяснить исходя из предположения, что добавка препятствует нормальному процессу кристаллизации растворителя.

Согласно **второму закону Рауля** повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) раствора нелетучего вещества и понижение температуры кристаллизации ($\Delta T_{\text{крист}}$) раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC_m \quad (85)$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = KC_m \quad (86)$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя, K – криоскопическая постоянная растворителя. Эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные зависят только от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества. Величины E и K для различных растворителей можно найти в справочной литературе, например, в [2, стр. 105]; для воды они имеют значения: $E = 0,52 \text{ }^\circ\text{Кг/моль}$, $K = 1,86 \text{ }^\circ\text{Кг/моль}$.

Вычислить температуры кипения и кристаллизации растворов можно на основании уравнений:

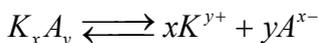
$$T_{\text{кип}}(\text{раствора}) = T_{\text{кип}}(\text{чистого растворителя}) + \Delta T_{\text{кип}} \quad (87)$$

$$T_{\text{крист}}(\text{раствора}) = T_{\text{крист}}(\text{чистого растворителя}) - \Delta T_{\text{крист}} \quad (88)$$

5.4.2. Коллигативные свойства растворов электролитов

Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества в растворе возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же молярной концентрации. Поэтому коллигативные свойства – свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества, проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных им по концентрации растворах неэлектролитов. Число, показывающее, во сколько раз в результате электролитической диссоциации возрастает общее число частиц электролита в растворе по сравнению с исходным числом его молекул, называется **изотоническим коэффициентом** i .

Выведем в общем виде уравнение связи между степенью диссоциации α электролита $K_x A_y$ и изотоническим коэффициентом:



Пусть исходное число молекул электролита в растворе равно N_0 . К моменту установления равновесия в данной системе диссоциирует $\alpha \cdot N_0$ молекул электролита. Следовательно, в соответствии со стехиометрией данного процесса, число ионов каждого вида N в растворе будет равно:

$$N(K^{y+}) = x \cdot \alpha \cdot N_0$$

$$N(A^{x-}) = y \cdot \alpha \cdot N_0$$

Исходя из определения изотонического коэффициента запишем:

$$i = \frac{(1-\alpha) \cdot N_0 + x \cdot \alpha \cdot N_0 + y \cdot \alpha \cdot N_0}{N_0} = \frac{(1-\alpha) \cdot N_0 + \alpha \cdot N_0(x+y)}{N_0} = \quad (89)$$

$$= \frac{(1-\alpha) \cdot N_0 + k \cdot \alpha \cdot N_0}{N_0} = 1 - \alpha + k \cdot \alpha$$

где $k = x + y$ – суммарное число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита.

Выполнив алгебраическое преобразование выражения (89) получим:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1} \quad (90)$$

Изотонический коэффициент как поправка на увеличение числа частиц растворенного вещества в растворе вследствие его диссоциации должен учитываться при расчете коллигативных свойств растворов. Так, уравнения (79), (85) и (86) применительно к растворам электролитов будут иметь вид соответственно:

$$\pi = iC_M RT \quad (91)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_m \quad (92)$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = iKC_m \quad (93)$$

Математическое выражение закона Рауля (84) для растворов электролитов примет вид:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{i \cdot \nu_2}{\nu_1 + i \cdot \nu_2} \quad (94)$$

где индексы «1» относятся к растворителю, индексы «2» – к растворенному веществу.

Таким образом, определив экспериментальным путем величины осмотического давления, понижения температуры кристаллизации и т.п., можно найти значение изотонического коэффициента и вычислить таким образом степень диссоциации электролита в данном растворе. При этом следует иметь в виду, что в случае сильных электролитов найденное таким способом значение степени диссоциации выражает лишь кажущуюся степень диссоциации α' .

5.5. Реакции ионного обмена в растворах электролитов

Поскольку в растворе электролиты находятся в виде ионов, химические реакции, протекающие с участием электролитов, представляют собой ионообменные реакции.

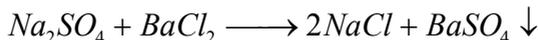
Согласно принципу Ле Шателье-Брауна химические реакции могут протекать практически необратимо при удалении из реакционной смеси одного или нескольких продуктов реакции, иначе говоря, в направлении связывания ионов. Существует три формы связывания ионов:

- образование осадков;
- выделение газообразных веществ;

- образование слабых электролитов, в том числе комплексных ионов.

Для отображения сущности реакций в растворах электролитов используют ионно-молекулярные уравнения, которые демонстрируют, какие именно частицы участвуют в том или ином химическом превращении. При составлении таких уравнений сильные хорошо растворимые в воде электролиты записывают в виде отдельных составляющих их ионов, а малодиссоциирующие вещества: слабые электролиты, сложные ионы, в том числе и комплексные, а также малорастворимые соединения и газы – в молекулярной форме. Рассмотрим несколько примеров.

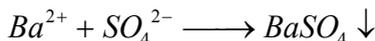
- Образование осадков:



(молекулярное уравнение)

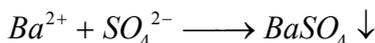
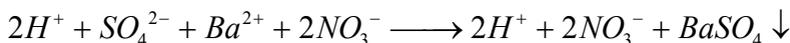
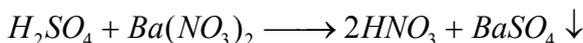


(полное ионно-молекулярное уравнение)



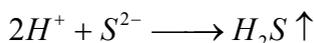
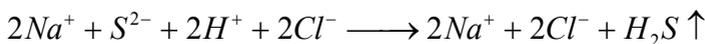
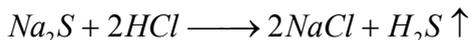
(сокращенное ионно-молекулярное уравнение)

Из сокращенного ионно-молекулярного уравнения видно, что данная реакция сводится к связыванию ионов бария сульфат-ионами, приводящему к образованию малорастворимого соединения – сульфата бария, при этом совершенно безразлично, из растворов каких хорошо растворимых сильных электролитов происходят эти ионы. Так, к точно такому же сокращенному уравнению сводится уравнение реакции:

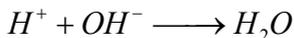
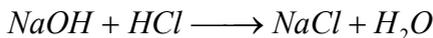


Таким образом, если совокупная запись молекулярного и сокращенного ионно-молекулярного уравнений реакции наглядно отображает химизм реакции, то отдельно записанное сокращенное ионно-молекулярное уравнение отображает не одну, а множество подобных реакций.

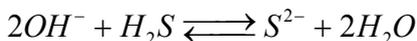
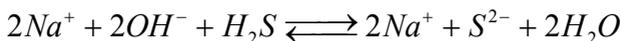
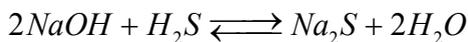
- Выделение газов (например, CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3):



▪ Образование слабых электролитов (например, воды, слабых кислот и оснований):

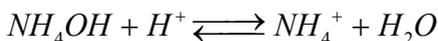
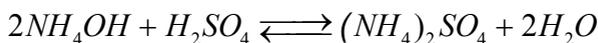


В тех случаях, когда малорастворимые, газообразные или малодиссоциированные вещества имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наименее диссоциированных веществ. Например, при нейтрализации слабой кислоты сильным основанием в реакции участвуют два слабых электролита – слабая кислота и вода:



при этом равновесие оказывается сильно смещенным в сторону образования более слабого электролита – воды, константа диссоциации которой ($1,8 \cdot 10^{-16}$) значительно меньше константы диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени ($6 \cdot 10^{-8}$). Однако до конца такая реакция протекать не будет: в растворе останется небольшое количество недиссоциированных молекул H_2S и ионов OH^- , так что реакция раствора будет не нейтральной, как в случае рассмотренной выше нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, а слабощелочной.

При нейтрализации слабого основания сильной кислотой равновесие также оказывается сильно смещенным в сторону образования воды, константа диссоциации которой значительно меньше констант диссоциации слабых оснований, например, константы диссоциации гидроксида аммония, равной при $25^\circ C$ $1,8 \cdot 10^{-5}$:

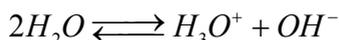


Таким образом, реакции нейтрализации, в которых участвуют слабые кислоты или основания, обратимы и могут протекать как в прямом, так и в

обратном направлении. Это означает, что при растворении в воде соли, в состав которой входит анион слабой кислоты или(и) катион слабого основания, протекает процесс обменного взаимодействия с водой (гидролиз), в результате которого образуется слабая кислота или слабое основание.

5.6. Ионное произведение воды

Вода представляет собой очень слабый электролит и в незначительной мере диссоциирует на ионы:



Константа самоионизации (автопротолиза, диссоциации) воды имеет вид:

$$K_d(H_2O) = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

При 25 °С константа самоионизации воды равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Как видно из значения константы диссоциации воды, в чистой воде концентрация каждого из ионов на много порядков меньше, чем концентрация молекул воды. Это обстоятельство позволяет считать молярную концентрацию молекул воды в воде величиной постоянной при постоянной температуре. Вычислим эту концентрацию с учетом плотности воды, равной при 25 °С 0,997 г/мл:

$$[H_2O] = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O) \cdot V(H_2O)} = \frac{997 \text{ г}}{18 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} \approx 55,4 \text{ моль/л}$$

Учитывая, что $[H_2O] \approx const$, преобразуем выражение для константы диссоциации воды:

$$K_d(H_2O) \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

Следовательно, произведение равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- при данных условиях есть величина постоянная, которая называется **ионным произведением воды** K_w . При стандартных условиях ионное произведение воды равно 10^{-14} :

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (95)$$

Соотношение концентраций ионов H^+ и OH^- определяет одну из важнейших характеристик раствора – его кислотность. Поскольку произведение концентраций этих ионов постоянно, для характеристики раствора достаточно указать только одну из них; чаще всего раствор характеризуют концентрацией

ионов водорода, при этом для удобства используют не собственно концентрацию, а **водородный показатель** pH – десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+] \quad (96)$$

Аналогичным образом вводится **гидроксильный показатель** pOH :

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad (97)$$

Логарифмируя выражение (95), получим:

$$pH + pOH = 14 \quad (98)$$

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называют нейтральными:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$pH = pOH = 7$$

В кислой среде концентрация ионов водорода выше концентрации гидроксид-ионов:

$$[H^+] > [OH^-]$$

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$pH < 7$$

Напротив, в щелочной среде концентрация гидроксид-ионов выше концентрации ионов водорода:

$$[H^+] < [OH^-]$$

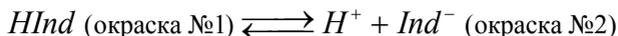
$$[H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$pH > 7$$

Кислотность растворов определяют с помощью кислотно-основных индикаторов или, с большей точностью, потенциометрическим методом при помощи специальных приборов – pH -метров.

Кислотно-основные индикаторы – сложные органические соединения, изменяющие характер окраски (двухцветные индикаторы) или ее интенсивность (одноцветные индикаторы) с изменением pH среды, в которой они находятся. Кислотно-основные индикаторы, являясь слабыми органическими кислотами или, реже, основаниями, характеризуются разной окраской недиссоциированной и диссоциированной форм, на чем и основан их принцип дей-

ствия. Представим формулу индикатора-кислоты в виде $HInd$, где Ind – сложный органический остаток, тогда уравнение диссоциации будет иметь вид:



В нейтральном растворе индикатора сохраняется равновесие между диссоциированной и недиссоциированной формами; при добавлении кислоты повышается концентрация ионов водорода и, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, равновесие смещается в сторону недиссоциированной формы, вследствие чего раствор приобретает характерную для этой формы окраску. При добавлении щелочи концентрация ионов водорода уменьшается за счет связывания их гидроксид-ионами в малодиссоциирующие молекулы воды, равновесие смещается в сторону диссоциированной формы и происходит соответствующее изменение окраски. Аналогичным образом действуют и индикаторы-основания $IndOH$.

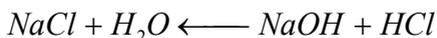
Переход окраски от одной окрашенной формы к другой происходит в определенном интервале изменения величины pH , который носит название интервала перехода. Например, интервал перехода индикатора метилового оранжевого 3,1-4,4 (изменение окраски от красной до желтой), метилового красного – 4,4-6,2 (изменение окраски от красной до желтой), фенолфталеина – 8,2-9,8 (изменение окраски от бесцветной до малиновой), лакмуса 5,0-8,0 (изменение окраски от красной до синей). Точкой перехода индикатора называют то значение pH среды, при котором наиболее отчетливо воспринимается глазом смена окраски индикатора.

5.7. Гидролиз солей

Гидролиз солей – это обменная реакция некоторых солей с водой, приводящая к смещению равновесия электролитической диссоциации воды и, вследствие этого, к изменению pH раствора. Гидролиз – реакция, обратная реакции нейтрализации.

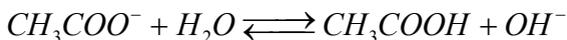
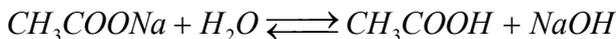
Гидролизу подвергаются такие соли, при диссоциации которых образуются анионы или(и) катионы, способные связать ионы H^+ или(и) OH^- в слабый электролит. По поведению в водных растворах соли можно разделить на четыре типа:

1. Соли сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергаются, так как не происходит связывания ионов за счет образования слабых электролитов (единственным слабым электролитом в таких системах является вода), и обратная гидролизу реакция нейтрализации практически необратима:

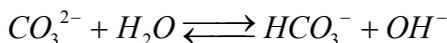
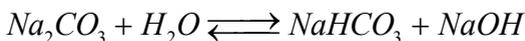


В этом случае равновесие диссоциации воды практически не нарушается, и водные растворы таких солей почти нейтральны.

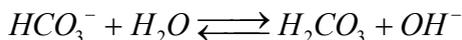
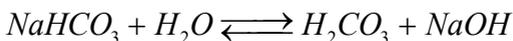
2. Соли сильного основания и слабой кислоты подвергаются гидролизу по аниону: происходит связывание ионов H^+ воды кислотными остатками с образованием слабой кислоты или кислого аниона и высвобождением ионов OH^- , поэтому водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию среды ($pH > 7$):



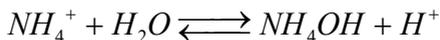
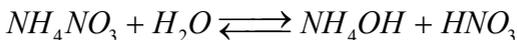
В случае многозарядного аниона гидролиз протекает ступенчато, причем продуктами первых ступеней гидролиза являются кислые соли:



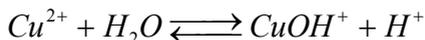
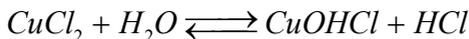
Образующийся на первой стадии кислый анион может в свою очередь также подвергаться гидролизу (вторая ступень гидролиза):



3. Соли слабого основания и сильной кислоты подвергаются гидролизу по катиону: происходит связывание ионов OH^- воды катионами металла (или ионами аммония NH_4^+) с образованием слабого основания или основного катиона и высвобождением ионов H^+ , поэтому водные растворы таких солей имеют кислую реакцию среды ($pH < 7$):

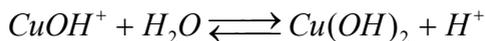
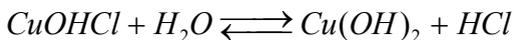


В случае многозарядного катиона процесс протекает ступенчато, в результате гидролиза по первой ступени образуется основная соль:

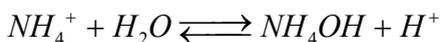
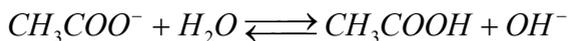
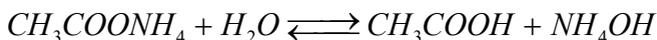


Вторая ступень гидролиза в таком случае представляет собой взаимодействие с водой образовавшейся основной соли или, точнее, образовавшегося

гидроксокатиона:



4. Соли слабого основания и слабой кислоты подвергаются гидролизу как по катиону, так и по аниону:



Реакция среды в таких случаях зависит от соотношения величин констант диссоциации соответствующих слабых кислот и оснований. Если константа диссоциации образующейся в результате гидролиза слабой кислоты больше чем константа диссоциации образующегося слабого основания, реакция среды будет слабокислой. Если же образующееся слабое основание имеет большую константу диссоциации, чем образующаяся слабая кислота, реакция среды будет слабощелочной.

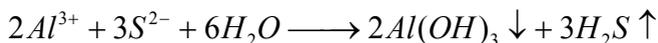
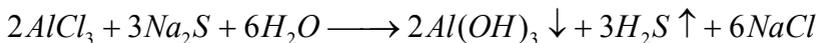
Рассмотренные выше взаимодействия носят обратимый характер, при этом равновесие гидролиза, как правило, смещено влево, так как вода является более слабым электролитом, чем подавляющее большинство кислот и оснований.

Однако некоторые соли полностью разлагаются водой, иначе говоря, подвергаются **необратимому гидролизу** в водных растворах. Необратимый характер гидролиза обуславливается удалением продуктов из сферы реакции в виде газа или осадка. Необратимый гидролиз характерен для ряда солей, образованных слабыми кислотами и слабыми малорастворимыми основаниями; такие соли не могут существовать в водных растворах и полностью разлагаются водой:

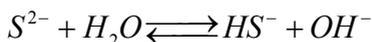
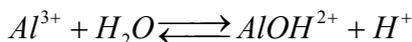


Именно необратимый гидролиз является причиной того, что некоторые соли, например, карбонат меди(II) $CuCO_3$, сульфит свинца(II) $PbSO_3$, сульфид алюминия Al_2S_3 и др., нельзя получить посредством реакций обмена между водными растворами двух других солей.

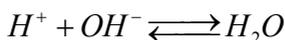
Например, при смешении водных растворов хлорида алюминия и сульфида натрия вместо образования ожидаемого сульфида алюминия наблюдается выпадение осадка гидроксида алюминия и выделение сероводорода:



В случаях, подобных данному, говорят о взаимном усилении гидролиза. Хлорид алюминия – соль, гидролизующаяся по катиону, сульфид натрия – соль, гидролизующаяся по аниону. В водных растворах $AlCl_3$ и Na_2S существуют равновесия:

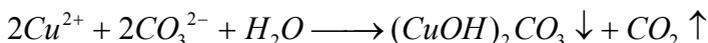


При смешении растворов этих солей ионы H^+ и OH^- связываются с образованием молекул очень слабого электролита – воды:

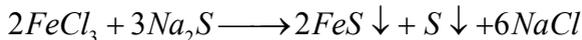


и равновесие, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, смещается вправо. В результате гидролиз катиона Al^{3+} и аниона S^{2-} протекает практически до конца.

При протекании необратимого гидролиза в осадок выпадает наименее растворимый из возможных продуктов гидролиза. Так, растворимость карбоната гидроксомеди(II) $(CuOH)_2CO_3$ меньше, чем гидроксида меди(II) $Cu(OH)_2$, поэтому при сливании растворов, содержащих ионы Cu^{2+} и CO_3^{2-} , конечным продуктом гидролиза является именно основная соль:



Соли, получить которые в водном растворе посредством ионообменных реакций невозможно, отмечены в таблице растворимости как разлагающиеся водой или несуществующие соединения. Необходимо помнить, что в ряде случаев невозможность получения некоторых солей, например, сульфида железа(III) Fe_2S_3 , йодида меди(II) CuI_2 , обусловлена не необратимым гидролизом, а протеканием окислительно-восстановительных реакций:



Количественной мерой гидролиза является **степень гидролиза** h , определяемая как доля гидролизовавшихся частиц в растворе:

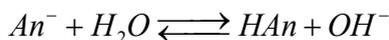
$$h = \frac{N_{\Gamma}}{N} \quad (99)$$

где N_{Γ} – число ионов соли, подвергшихся гидролизу, N – общее число соответствующих ионов в растворе. На практике степень гидролиза обычно определяют через молярные концентрации соответствующих частиц:

$$h = \frac{C_{M_{\Gamma}}}{C_M} \quad (100)$$

Константой гидролиза называют константу равновесия реакции гидролиза, записанной в виде сокращенного ионно-молекулярного уравнения, при этом концентрацию воды считают постоянной и не включают в выражение для константы гидролиза.

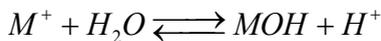
Запишем в общем виде константу гидролиза K_{Γ} для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием (An^{-} – кислотный остаток слабой кислоты), домножив числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов водорода в растворе $[H^{+}]$, и преобразуем выражение с учетом (95):



$$K_{\Gamma} = \frac{[HAn] \cdot [OH^{-}]}{[An^{-}]} \times \frac{[H^{+}]}{[H^{+}]} = \frac{K_w}{K_{D(\text{к-ты})}} \quad (101)$$

Из полученного уравнения видно, что, чем слабее кислота, образующая соль, т.е. чем меньше ее константа диссоциации $K_{D(\text{к-ты})}$, тем больше константа гидролиза.

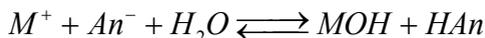
Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием (M^{+} – катион слабого основания) получим аналогичным образом после умножения числителя и знаменателя на равновесную концентрацию гидроксид-ионов в растворе $[OH^{-}]$:



$$K_{\Gamma} = \frac{[MOH] \cdot [H^{+}]}{[M^{+}]} \times \frac{[OH^{-}]}{[OH^{-}]} = \frac{K_w}{K_{D(\text{осн.})}} \quad (102)$$

Из уравнения (102) следует, что гидролиз идет тем интенсивнее, чем слабее основание, образующее соль, т.е. чем меньше его константа диссоциации $K_{D(\text{осн.})}$.

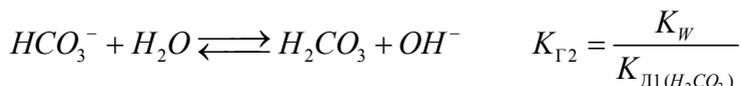
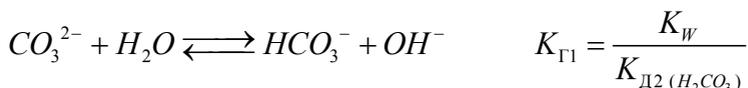
Для соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием:



$$K_{\Gamma} = \frac{[MOH] \cdot [HAn]}{[M^+] \cdot [An^-]} \times \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H^+] \cdot [OH^-]} = \frac{K_W}{K_{D(\text{осн.})} \cdot K_{D(\text{к-ты})}} \quad (103)$$

Гидролиз подобных солей протекает сравнительно глубоко. Согласно уравнению (103) константа гидролиза в таких случаях обратно пропорциональна произведению констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания, поэтому ее значение относительно велико.

В случае солей, образованных слабыми многоосновными кислотами или многокислотными основаниями, необходимо использовать так называемые ступенчатые константы гидролиза, при этом первой константе гидролиза соответствует последняя константа диссоциации слабого электролита, а последней константе гидролиза – первая константа диссоциации, в чем можно убедиться, сравнивая ионно-молекулярный состав соответствующих равновесий гидролиза и диссоциации. Например, ступенчатые равновесия гидролиза для карбоната и соответствующие им константы гидролиза имеют вид:



Константа диссоциации слабого электролита по каждой последующей ступени существенно меньше, чем по предыдущей, из чего можно сделать вывод о соответствующей тенденции для констант гидролиза:

$$K_{D3} \ll K_{D2} \ll K_{D1} \longrightarrow K_{\Gamma 1} \gg K_{\Gamma 2} \gg K_{\Gamma 3}$$

Действительно, в обычных условиях гидролиз протекает в основном только по первой ступени.

Степень гидролиза и константа гидролиза связаны между собой соотношением, аналогичным закону разбавления Оствальда (73):

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 C_M}{1 - h} \quad (104)$$

где C_M – молярная аналитическая концентрация раствора соли. Если гидроли-

зованная часть соли очень мала, т.е. $h \ll 1$, эта зависимость может быть упрощена до выражения:

$$K_{\Gamma} = h^2 C_M \quad (105)$$

и, следовательно:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}} \quad (106)$$

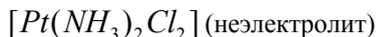
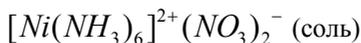
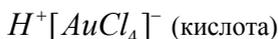
Из уравнения (106) следует, что с уменьшением концентрации соли, т.е. при разбавлении раствора соли водой, степень гидролиза возрастает.

Равновесие гидролиза может быть смещено изменением температуры: повышение температуры ведет к усилению гидролиза, а понижение температуры – к его ослаблению.

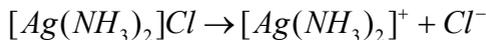
Смещения равновесия гидролиза также можно добиться, изменяя концентрацию ионов водорода или гидроксид-ионов. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону), можно приостановить добавлением сильной кислоты, а гидролиз соли сильного основания и слабой кислоты (гидролиз по аниону) – добавлением щелочи.

5.8. Равновесия в растворах комплексных соединений

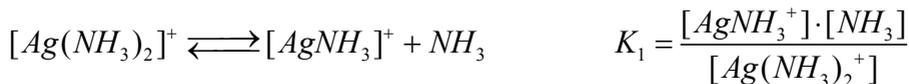
Большинство комплексных соединений – электролиты, среди них имеются кислоты (анионные комплексы), основания (катионные комплексы) и соли (анионные, катионные и катион-анионные комплексы); также встречаются комплексные соединения, не диссоциирующие на ионы, т.е. неэлектролиты (электронейтральные комплексы):



Ионы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом в основном силами электростатического притяжения и в растворах легко отщепляются, поэтому в растворе комплексные соединения ведут себя как сильные электролиты: полностью диссоциируют с сохранением комплексного иона; диссоциация по такому типу называется первичной:



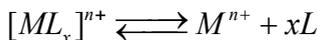
Вторичная диссоциация связана с удалением лигандов из внутренней сферы комплексного иона. Лиганды связаны с комплексообразователем прочными ковалентными связями, поэтому комплексные ионы являются слабыми электролитами. Диссоциация комплексных ионов в растворе осуществляется, как правило, в незначительной степени. В результате вторичной диссоциации устанавливаются ступенчатые равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами, каждое из которых может быть охарактеризовано соответствующей константой, например:



Диссоциация комплексного иона в целом может быть охарактеризована величиной общей константы диссоциации, которая определяется как произведение констант диссоциации по отдельным ступеням и называется **константой нестойкости** комплекса:

$$K_{\text{нест.}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

Если записать суммарное уравнение вторичной диссоциации комплекса в общем виде:



где M – комплексообразователь, L – лиганд, то константа нестойкости данного комплекса может быть выражена соотношением:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[M^{n+}] \cdot [L]^x}{[ML_x^{n+}]} \quad (107)$$

Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах можно обнаружить в справочной литературе, например, в [2, с. 229]. Значения констант нестойкости различных комплексных ионов колеблются в широких пределах и могут служить мерой устойчивости комплекса. В ряду однотипных комплексов, чем больше величина константы нестойкости, тем менее устойчив комплекс (диссоциирует в большей степени), и наоборот.

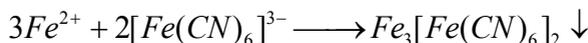
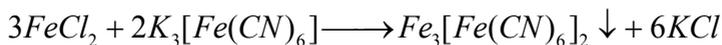
Однотипными могут считаться, например, комплексы: $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$ и т.п., то есть комплексы, имеющие однотипный состав, в данном случае – $[ML_2]$.

Величина, обратная константе нестойкости, называется **константой устойчивости** комплекса:

$$K_{уст.} = \frac{1}{K_{нест.}} \quad (108)$$

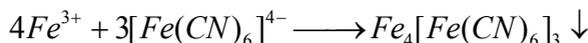
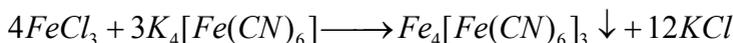
Смещение равновесия диссоциации в системах, содержащих комплексные ионы, определяется теми же правилами, что и в растворах некомплексных электролитов: равновесие смещается в направлении возможно более полного связывания комплексообразователя или лиганда.

На этом основано широкое применение комплексных соединений в аналитической химии для качественного и количественного определения многих ионов. Например, для определения в растворе ионов Fe^{2+} используют гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ – красную кровяную соль:



при этом образуется осадок гексацианоферрата(III) железа(II) – турбулева синь.

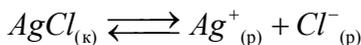
Для определения в растворе ионов Fe^{3+} используют гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ – желтую кровяную соль:



в этом случае образуется осадок гексацианоферрата(II) железа(III) – берлинская лазурь.

5.9. Равновесия в растворах малорастворимых электролитов

При растворении электролита в воде одновременно протекают два противоположно направленных процесса – растворение вещества, сопровождающееся диссоциацией, и осаждение, приводящее к связыванию ионов электролита:



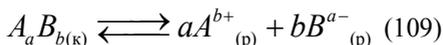
В случае малорастворимых электролитов концентрация вещества в рас-

творе очень мала, поэтому диссоциацию его молекул можно считать полной в соответствии с законом разбавления Оствальда (75). В ненасыщенных растворах преобладает процесс растворения, в пересыщенных – процесс осаждения вещества. Растворы, в которых растворенное вещество при данной температуре достигло максимально возможной концентрации, называются насыщенными. В насыщенных растворах, находящихся над осадком растворенного вещества, устанавливается динамическое равновесие, при котором скорости процессов растворения и осаждения равны.

Применяя закон действующих масс (48) к гетерогенной системе осадок-насыщенный раствор, равновесие в ней можно охарактеризовать константой равновесия, называемой в данном случае **произведением растворимости** ПР:

$$\text{ПР}_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = const$$

Произведение растворимости, как и всякая константа равновесия, определяется с учетом стехиометрических коэффициентов, поэтому в самом общем виде для малорастворимого электролита состава A_xB_y можно записать:



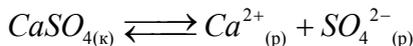
$$\text{ПР}_{A_aB_b} = [A^{b+}_p]^a \cdot [B^{a-}_p]^b \quad (110)$$

Произведение растворимости малорастворимого электролита – произведение равновесных молярных концентраций катионов и анионов этого электролита в насыщенном водном растворе, – есть величина постоянная при данной температуре. Как и всякая другая константа равновесия, величина ПР зависит от температуры, так как растворимость вещества (концентрация насыщенного раствора) изменяется при повышении или понижении температуры.

Величины ПР для многих веществ определены и доступны в справочной литературе, например, в [2, с. 226-227].

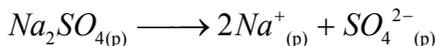
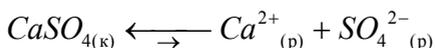
Если для ряда электролитов выражения ПР записываются однотипно, то по величинам произведений растворимости можно судить об относительной растворимости этих веществ: чем меньше ПР, тем меньше растворимость данного электролита. Например, сульфат кальция растворим в значительно большей степени, чем сульфат бария при тех же условиях, так как $\text{ПР}(CaSO_4) = 1,3 \cdot 10^{-4}$, а $\text{ПР}(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ (при 25 °С). Делать выводы о соотношении растворимости электролитов разного типа на основании непосредственного сравнения величин ПР нельзя.

Для понимания природы смещения равновесий в насыщенных растворах важно помнить, что, как и всякая константа равновесия, ПР говорит о постоянстве произведения концентраций ионов, но не самих концентраций. Рассмотрим равновесие в насыщенном растворе сульфата кальция $CaSO_4$:



$$PP_{CaSO_4} = [Ca^{2+}_p] \cdot [SO_4^{2-}_p]$$

При добавлении к этому раствору раствора хорошо растворимого сильного электролита, содержащего одноименный ион, например, сульфата натрия Na_2SO_4 , концентрация сульфат-ионов SO_4^{2-} увеличится, но при этом, ввиду постоянства произведения концентраций ионов при фиксированной температуре, должна уменьшиться концентрация ионов кальция в растворе; это возможно за счет перехода части ионов кальция Ca^{2+} в осадок (донную фазу) в виде дополнительно осадившегося сульфата кальция:



Аналогичным образом поведет себя данная система и при добавлении хорошо растворимого сильного электролита, содержащего другой одноименный ион – ион кальция, например, хлорида кальция $CaCl_2$, нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и т.п.

Таким образом, очевидно, что произведение концентраций ионов, равновесных при данной температуре с осадком сильного малорастворимого электролита, не может отличаться от ПР. Если в растворе при некоторой температуре созданы такие концентрации ионов, произведение которых в степенях стехиометрических коэффициентов превышает значение ПР при той же температуре, то из раствора будет выпадать осадок малорастворимого электролита до тех пор, пока произведение концентраций ионов в растворе над осадком не станет равно величине ПР. Таким образом, условием выпадения осадка для электролита (109) будет соотношение:

$$C_M^a(A^{b+}) \cdot C_M^b(B^{a-}) > PP_{A_a B_b} \quad (111)$$

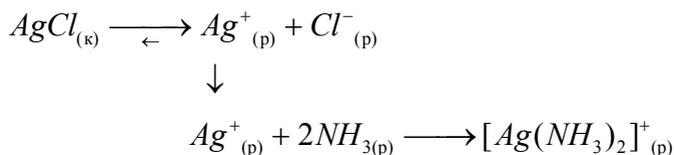
где $C_M(A^{b+})$ и $C_M(B^{a-})$ – концентрации ионов A^{b+} и B^{a-} в растворе электролита (полученном, например, смешением растворов, содержащих произвольные концентрации ионов A^{b+} и B^{a-} соответственно).

Если условие выпадения осадка (111) не выполняется, т.е.

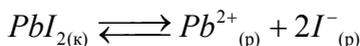
$$C_M^a(A^{b+}) \cdot C_M^b(B^{a-}) < PP_{A_a B_b} \quad (112)$$

то осадок малорастворимого электролита не образуется. Таким образом, условием растворения (или невыпадения) осадка является меньшее, чем ПР, произ-

ведение концентраций его ионов (112). Так, если в насыщенном растворе электролита уменьшить концентрацию одного из ионов, например, связав его каким-либо другим ионом, произведение концентраций ионов будет меньше значения ПР, раствор станет ненасыщенным, и равновесие между жидкой фазой и осадком сместится в сторону растворения осадка. Часто с этой целью прибегают к реакциям комплексообразования. Например, растворения осадка хлорида серебра(I) можно добиться добавлением водного раствора аммиака, что приведет к связыванию ионов серебра в слабодиссоциирующий ион $[Ag(NH_3)_2]^+$:



Между произведением растворимости и **растворимостью** s (моль/л) малорастворимого электролита существует взаимосвязь; выведем ее на примере йодида свинца(II):



Поскольку из одной формульной единицы йодида свинца(II) образуется один ион Pb^{2+} и два иона I^- , можно считать, что в насыщенном растворе PbI_2 , концентрация растворенного вещества в котором равна его растворимости, содержится s моль/л ионов Pb^{2+} и $2s$ моль/л ионов I^- . Отсюда:

$$ПР_{PbI_2} = [Pb^{2+}_p] \cdot [I^-_p]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{ПР_{PbI_2}}{4}}$$

Несложно показать, что для любого малорастворимого электролита состава AB_2 или A_2B , из одной формульной единицы которого образуется в сумме три иона, будет наблюдаться такая же зависимость между растворимостью и произведением растворимости, как и в рассмотренном здесь примере. Для малорастворимых электролитов другого состава, например, AB , A_2B_3 и т.п., зависимость между s и ПР можно вывести, опираясь на вышеприведенные соображения. При необходимости можно перейти от растворимости, выраженной в моль/л, к растворимости, выраженной в г/л:

$$s \text{ (г/л)} = M \cdot s \text{ (моль/л)} \quad (113)$$

где M – молярная масса малорастворимого электролита, г/моль.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Дайте определение понятий «раствор», «растворитель», «растворенное вещество».
2. Сформулируйте основные причины, позволяющие рассматривать растворение как физико-химический процесс.
3. Сформулируйте основные отличия идеальных и реальных растворов.
4. Дайте определение понятию «концентрация». Выведите уравнения связи, позволяющие переходить от одного способа выражения концентрации к другому.
5. Определите мольную долю растворенного вещества, а также молярность, нормальность и моляльность 16%-ного (по массе) раствора ортофосфорной кислоты. Плотность раствора равна 1,088 г/мл.
6. В каком виде применяется закон эквивалентов в объемном анализе?
7. Определите массу осадка, который образуется при добавлении к 100 мл 0,1н. раствора $Ba(NO_3)_2$ 200 мл 0,1М раствора K_2SO_4 .
8. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации.
9. Является ли электролитическая диссоциация необратимым процессом?
10. Перечислите известные вам химические вещества – электролиты и неэлектролиты.
11. Какие величины являются количественной мерой электролитической диссоциации? Приведите их определения.
12. Охарактеризуйте состояние слабого электролита в водном растворе. Что такое константа диссоциации и каков ее физический смысл? Приведите примеры слабых электролитов.
13. Вычислите концентрации ионов H^+ , HS^- и S^{2-} в 0,1М водном растворе сероводорода при 25 °С.
14. Сформулируйте закон разбавления Оствальда.
15. При какой концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты при 25 °С будет равна 0,2?
16. Охарактеризуйте состояние сильного электролита в водном растворе. Что такое ионная атмосфера? Перечислите известные вам сильные электролиты.
17. Что такое активность? В каких случаях допустимо заменять ее концентрацией?
18. Какая величина служит количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий в растворах электролитов?
19. Рассчитайте значения активностей ионов в 0,05н. растворе гидроксида бария, содержащем, кроме того, 0,001М хлорида бария.
20. Какие свойства растворов называют коллигативными?

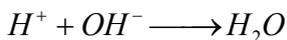
21. По какой причине коллигативные свойства проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в растворах неэлектролитов такой же концентрации? Введение какого поправочного коэффициента необходимо при описании коллигативных свойств растворов сильных электролитов? Каков его физический смысл?

22. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты C_6H_5COOH в 100 г сероуглерода, кипит при $46,53\text{ }^\circ\text{C}$. Температура кипения чистого сероуглерода равна $46,24\text{ }^\circ\text{C}$. Вычислите эбулиоскопическую постоянную сероуглерода.

23. При $0\text{ }^\circ\text{C}$ осмотическое давление $0,1\text{н.}$ раствора карбоната калия равно $272,6\text{ кПа}$. Определите кажущуюся степень диссоциации K_2CO_3 в данном растворе.

24. В каких случаях и в каком направлении реакции обмена в растворах электролитов могут протекать практически необратимо?

25. Напишите по два разных молекулярных уравнения к каждому из сокращенных ионно-молекулярных уравнений:



26. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнения реакций между следующими веществами: а) гидроксид никеля(II) и серная кислота; б) нитрат кобальта(II) и гидроксид калия; в) силикат натрия и азотная кислота; г) оксид магния и серная кислота; д) сульфат железа(II) и сульфид натрия; е) гидроксид хрома(III) и гидроксид натрия; ж) хлорид аммония и гидроксид лития.

27. Дайте определение понятию «водородный показатель». Охарактеризуйте с помощью величин pH нейтральные, кислые и щелочные водные растворы.

28. Вычислите pH $0,1\text{М}$ раствора гидроксида аммония при $25\text{ }^\circ\text{C}$.

29. Вычислите pH $0,1\text{М}$ раствора сероводорода при $25\text{ }^\circ\text{C}$, учитывая диссоциацию только по первой ступени.

30. Что такое кислотно-основные индикаторы, в каких целях они используются? На чем основан их принцип действия? Что такое интервал перехода индикатора? Перечислите известные вам кислотно-основные индикаторы и охарактеризуйте их окраску в нейтральных, кислых и щелочных растворах.

31. Перечислите факторы, влияющие на степень гидролиза. Какими способами можно усилить или подавить гидролиз? Проиллюстрируйте ответ примерами.

32. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу в водном растворе: бромид аммония, сульфат лития, хлорид никеля(II), цианид калия, силикат калия, йодид бария, сульфат марганца(II), ортофосфат лития, селенит калия, перманганат калия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водного раствора каждой из этих солей.

33. Какая из двух солей в водном растворе при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: а) $NaCN$ или $NaClO$; б) $MgCl_2$ или $ZnCl_2$? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

34. Рассчитайте pH 0,1н. раствора сульфита натрия при 25 °С, учитывая только первую ступень гидролиза. Запишите уравнение гидролиза данной соли в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

35. Рассчитайте pH 0,1М раствора сульфата аммония при 25 °С. Запишите уравнение гидролиза данной соли в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

36. Какие факторы могут обусловить протекание необратимого гидролиза?

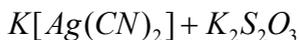
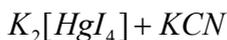
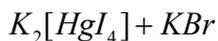
37. Составьте уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах, которые будут протекать при сливании водных растворов: а) нитрата железа(III) и сульфита натрия; б) хлорида меди(II) и карбоната натрия; в) нитрата хрома(III) и сульфида натрия; г) хлорида железа(III) и карбоната калия; д) нитрата хрома(III) и сульфита натрия.

38. Что такое первичная и вторичная диссоциация комплекса? Как они протекают?

39. Из раствора комплексной соли $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ нитрат серебра(I) осаждает весь хлор в виде хлорида серебра(I), а из раствора соли $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ – только $\frac{1}{4}$ часть входящего в ее состав хлора. Напишите координационные формулы этих солей, а также уравнения соответствующих химических реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

40. Две комплексные соли кобальта отвечают эмпирической формуле $CoBrSO_4 \cdot 5NH_3$. Раствор одной из этих солей дает осадок с хлоридом бария, но не образует осадка с нитратом серебра(I). Раствор другой соли дает осадок с нитратом серебра(I), но не дает осадка с хлоридом бария. Напишите координационные формулы этих солей, а также уравнения соответствующих химических реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

41. Установите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами указанных электролитов. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах:



42. Выведите математические выражения, связывающие растворимость и произведение растворимости для малорастворимых электролитов типа AB , A_3B (AB_3) и A_2B_3 (A_3B_2).

43. В каком объеме насыщенного раствора сульфида серебра(I) при 25 °С содержится 1 мг растворенной соли?

44. Сформулируйте условия выпадения и растворения осадка малорастворимого электролита.

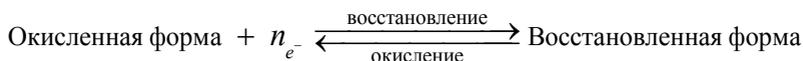
45. Образуется ли осадок хромата серебра(I) при 25 °С, если к 0,002н. раствору фторида серебра(I) добавить равный объем 0,1н. раствора хромата натрия?

46. Вспомните, какие примеры смещения ионных равновесий в растворах были нами рассмотрены в данном разделе. Самостоятельно приведите примеры, аналогичные описанным, и проанализируйте их.

6. Окислительно-восстановительные реакции. Основы электрохимии

6.1. Основные понятия и определения

В соответствии с теорией электронного строения атома окисление и восстановление интерпретируются как процессы отдачи и приема электронов. В окислительно-восстановительных реакциях электроны переносятся от восстановителя к окислителю. **Окисление** – это процесс отдачи электронов, **восстановление** – процесс приема электронов. **Окислитель** – вещество, которое принимает электроны и при этом восстанавливается; **восстановитель** – вещество, которое отдает электроны и при этом окисляется. В окислительно-восстановительной реакции каждому реагенту (окислителю и восстановителю) соответствует свой продукт реакции. Реагент и продукт образуют окислительно-восстановительную пару, в которой любая из форм (окисленная, восстановленная) может быть и реагентом, и продуктом:



где n_{e^-} – число переданных электронов.

Формальным признаком окислительно-восстановительных реакций является изменение степеней окисления атомов элементов. **Окислительно-восстановительные реакции** – это реакции, в ходе которых изменяются степени окисления атомов элементов вследствие перехода электронов от восстановителя к окислителю.

Степень окисления – это условный электрический заряд атома в химическом соединении, который может быть вычислен исходя из предположения, что все связи в данном соединении ионные, т.е. все электронные пары химических связей полностью смещены к атомам элементов с большей электроотрицательностью.

Степень окисления может принимать положительные, отрицательные и нулевое значение. Отрицательная степень окисления определяется числом принятых, положительная – числом отданных атомом элемента электронов. Металлы в составе химических соединений всегда имеют положительную степень окисления. Степень окисления атомов в составе простых веществ равна нулю.

Многие элементы в составе сложных соединений проявляют постоянные степени окисления:

–1 – фтор;

–2 – кислород, за исключением пероксидов (соединений типа R_2O_2 , содержащих группу $-O-O-$, например, H_2O_2 , Na_2O_2 и др.), в которых его степень окисления равна –1, а также соединений OF_2 и O_2F_2 , в которых степень окисления кислорода положительна (+2 и +1 соответственно);

+1 – все элементы IA группы, а также почти всегда серебро Ag ;

+2 – все элементы II группы (кроме ртути Hg);

+3 – алюминий Al и все элементы IIIВ группы.

Водород в бинарных соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1 (например, HBr , NH_3 , CH_4), в соединениях с металлами его степень окисления равна -1 (например, NaH , CaH_2).

В остальных случаях степени окисления атомов элементов вычисляют исходя из того, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в нейтральной молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона. Например, в молекуле марганцовистой кислоты H_2MnO_4 степени окисления водорода и кислорода равны +1 и -2 соответственно. Определим степень окисления марганца в этом соединении (обозначив ее через x), исходя из представления об электронейтральности молекулы:

$$\begin{aligned} (+1 \cdot 2) + (x \cdot 1) + (-2 \cdot 4) &= 0 \\ x &= 6 \end{aligned}$$

Степень окисления марганца в данном соединении равна +6. Аналогичным образом определим степень окисления хлора в перхлорат-ионе ClO_4^- :

$$\begin{aligned} (x \cdot 1) + (-2 \cdot 4) &= -1 \\ x &= 7 \end{aligned}$$

Степень окисления хлора в составе рассматриваемого иона равна +7.

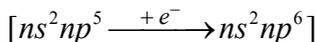
Несмотря на то, что понятие степень окисления не имеет явного химического смысла, им удобно пользоваться для классификации процессов, при рассмотрении окислительно-восстановительных свойств веществ и для определения стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

6.2. Условия проявления окислительной и восстановительной активности веществ

Пределы окисления и восстановления атома элемента выражаются возможными максимальным и минимальным значениями его степеней окисления.

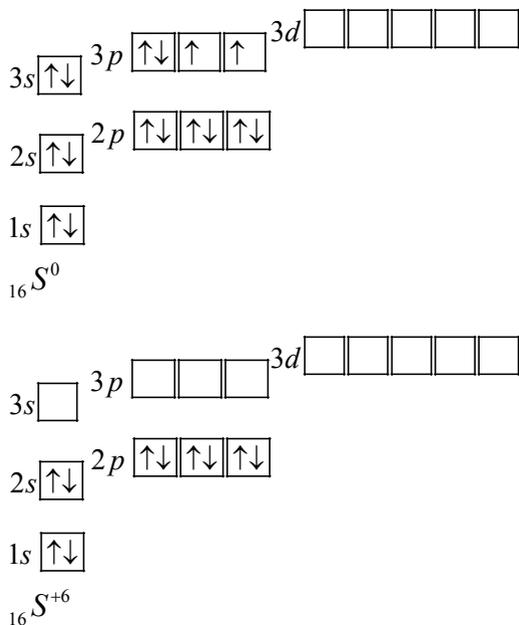
В качестве окислителей могут выступать вещества, содержащие атомы элементов, способные понизить степень окисления, присоединив один или несколько электронов.

К приему электронов склонны атомы многих элементов, которым не хватает лишь небольшого числа электронов до образования устойчивого внешнего электронного слоя – электронного октета. Так, атомам галогенов – элементов VIIA группы – не достает всего одного электрона до электронного октета:



поэтому галогены в свободном виде F_2 , Cl_2 , Br_2 и, в меньшей мере, I_2 являются окислителями.

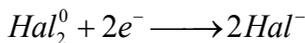
Вещества, содержащие атомы элементов в высших степенях окисления, могут выступать только в качестве окислителей, так как высшая степень окисления атома элемента проявляется при потере всех валентных электронов, и в этом случае атом может лишь принимать электроны от атомов других элементов, как, например, атомы серы в степени окисления +6:



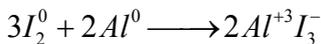
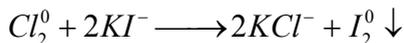
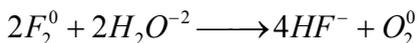
Как правило, высшая степень окисления равна номеру группы в Периодической системе, к которой относится данный элемент, однако для некоторых элементов соединения, отвечающие теоретической высшей степени окисления, соответствующей номеру группы, неустойчивы или еще не синтезированы (это справедливо, например, для железа Fe , кобальта Co , никеля Ni). Высшая степень окисления некоторых элементов второго периода Периодической системы (кислорода O , фтора F) также не соответствует номеру группы.

Ниже перечислены некоторые наиболее важные окислители:

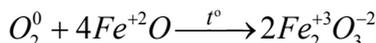
- Простые вещества, образованные типичными неметаллами: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , O_3 . Галогены (Hal_2), выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисления -1 , причем от фтора к йоду окислительные свойства ослабевают:



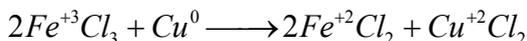
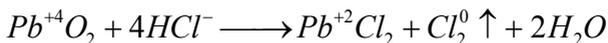
Например:



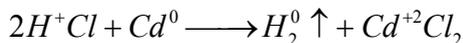
Кислород, восстанавливаясь, приобретает степень окисления -2 :



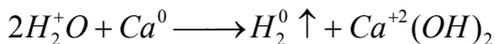
▪ Химические соединения, содержащие многозарядные катионы ряда металлов: Tl^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{4+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ce^{4+} и т.д., способные переходить в соответствующие катионы с меньшим зарядом: Tl^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Hg^+ , Ce^{3+} . Например:



▪ Водород в степени окисления $+1$ выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот; кислоты, которые окисляют за счет ионов H^+ металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, условно называют кислотами-неокислителями:

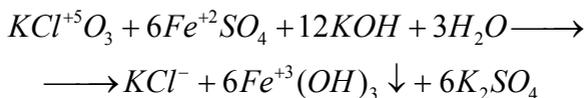


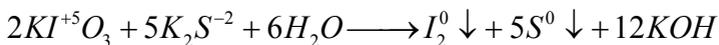
При взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может выступать также водород в составе воды:



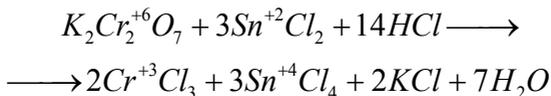
▪ Некоторые кислородсодержащие кислоты и их соли, например: $HMnO_4$, $KMnO_4$, $H_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , H_2SO_4 (конц.), $HClO_3$, $KClO_3$, $KBrO_3$, $NaClO$, H_2SeO_4 , KIO_3 и др.

Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена -1 в случае хлора и брома или до степени окисления 0 в случае йода:





Хромат и дихромат калия выступают в роли окислителей в кислой среде, восстанавливаясь до иона Cr^{3+} :

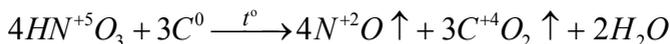


Окислительные свойства перманганатов рассмотрены в разделе 6.5.

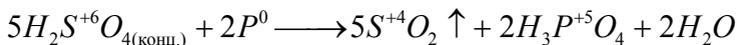
Концентрированная азотная кислота окисляет многие неметаллы до их высших степеней окисления, восстанавливаясь преимущественно до оксида азота(IV):



В случае более разбавленной азотной кислоты образуется оксид азота(II):



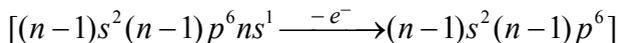
Концентрированная серная кислота при взаимодействии с неметаллами, например, серой, углеродом, фосфором, восстанавливается до оксида серы(IV):



Взаимодействие азотной и концентрированной серной кислот с металлами рассмотрены в разделе 6.6.

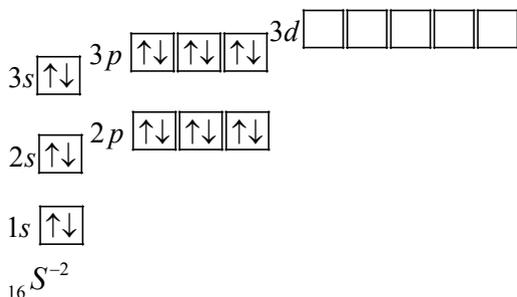
В качестве восстановителей могут выступать вещества, содержащие атомы элементов, способных повысить степень окисления, отдав один или несколько электронов.

К отдаче электронов склонны атомы элементов, у которых на внешнем электронном слое содержится сравнительно малое число электронов; при потере этих электронов внутренний устойчивый электронный слой становится внешним. Так, атомам элементов IA группы для этого требуется отдать всего один электрон:



поэтому все щелочные металлы являются восстановителями.

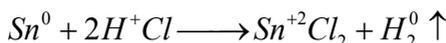
Вещества, содержащие атомы элементов в низших степенях окисления, могут выступать только в качестве восстановителей, так как низшая степень окисления атома элемента проявляется при достижении устойчивого электронного октета и в этом случае атом может только отдавать электроны атомам других элементов, как, например, атомы серы в степени окисления -2:



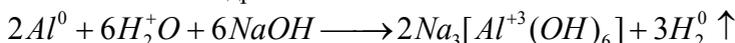
Низшая степень окисления атомов неметаллов равна $(N - 8)$, где N – номер группы Периодической системы, к которой относится данный элемент; не следует забывать, что низшая степень окисления металлов равна нулю.

Ниже перечислены некоторые наиболее важные восстановители:

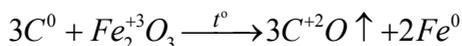
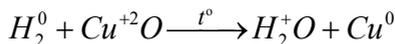
- Активные металлы; в кислой среде металлы окисляются до положительно заряженных ионов:



В щелочной среде металлы, которые образуют амфотерные гидроксиды, входят в состав анионов гидроксокомплексов:



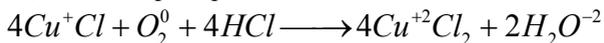
- Некоторые неметаллы, например, водород, углерод, фосфор, кремний:



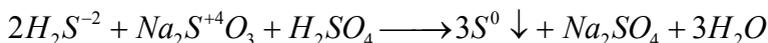
- Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов проявляют восстановительные свойства за счет иона H^- , легко окисляясь до молекулярного водорода:

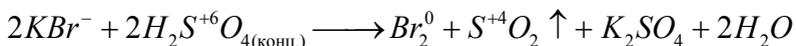


- Химические соединения, содержащие катионы ряда металлов в низких степенях окисления: Tl^+ , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Hg^+ , Mn^{2+} и т.д., способные переходить в соответствующие катионы с большим зарядом: Tl^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{4+} , Sm^{3+} . Например:



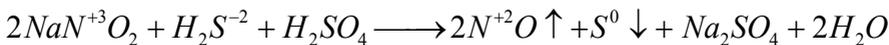
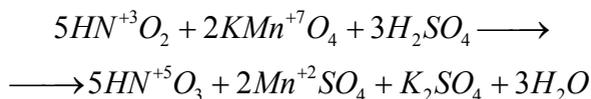
- Бескислородные кислоты и их соли проявляют восстановительные свойства за счет анионов, которые, окисляясь, обычно образуют простые вещества:





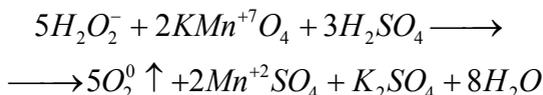
В ряду галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются от *Cl* к *I*.

Окислительно-восстановительная двойственность – это способность одного и того же вещества, в зависимости от реагентов и условий проведения реакции, выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя; такие вещества содержат атомы элементов в промежуточных степенях окисления. Например, если азотная кислота *HNO*₃ за счет азота в высшей степени окисления +5 проявляет только окислительные свойства, а аммиак *NH*₃ за счет азота в низшей степени окисления –3 – только восстановительные, то азотистая кислота *HNO*₂ и ее соли – нитриты – за счет азота в промежуточной степени окисления +3 могут выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя:



В первом случае азотистая кислота, взаимодействуя с типичным окислителем – перманганатом калия, – выступает в качестве восстановителя, окисляясь при этом до *N*⁺⁵ в составе азотной кислоты. Во втором случае, в реакции с типичным восстановителем – сероводородом, – нитрит натрия проявляет окислительные свойства и восстанавливается до *N*⁺² в составе соответствующего оксида.

Еще одним примером соединения, для которого характерна двойственность окислительно-восстановительных свойств, может служить пероксид водорода *H*₂*O*₂, атомы кислорода в молекулах которого находятся в промежуточной из возможных степеней окисления (–2, –1, 0), равной –1:



В первой из приведенных реакций пероксид водорода, взаимодействуя с типичным восстановителем – йодоводородом, – выступает в качестве окислителя, восстанавливаясь при этом до воды. Во втором случае, в реакции с типичным окислителем – перманганатом калия, – пероксид водорода проявляет восстановительные свойства и окисляется до молекулярного кислорода.

6.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций помимо представления о том, что число атомов, вступающих в реакцию, должно быть равным числу атомов, входящих в состав продуктов реакции (закон сохранения вещества), нужно учитывать и то, что число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем (закон сохранения заряда). Также необходимо знать особенности окислительно-восстановительных свойств химических соединений-участников реакции, чтобы иметь представление о том, какие вещества могут быть продуктами реакции в том или ином случае.

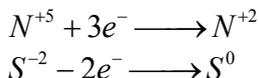
Стехиометрические коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций могут быть определены методами электронного баланса и электронно-ионного баланса (методом полуреакций).

При использовании **метода электронного баланса** число принятых или отданных электронов определяется по разности степеней окисления индивидуальных атомов элементов в исходном и конечном состояниях. При составлении уравнений методом электронного баланса обычно придерживаются следующего порядка (рассмотрим на примере реакции взаимодействия азотной кислоты с сероводородом):

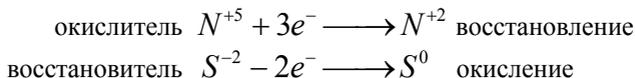
1. Составляют схему реакции, записав молекулярные формулы исходных веществ и продуктов реакции, и определяют элементы, степень окисления атомов которых изменяется:



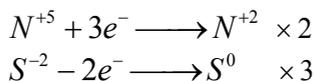
2. Составляют схемы, отражающие процессы перехода электронов:



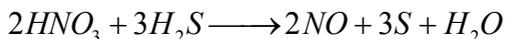
3. Определяют, какой процесс является окислением, а какой – восстановлением, а также какой элемент является окислителем, а какой – восстановителем:



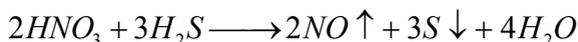
4. Уравнивают число отданных и принятых электронов, для чего сначала находят наименьшее общее кратное для числа отданных и принятых электронов (в рассматриваемом примере наименьшее общее кратное равно 6). Затем находят коэффициенты электронного баланса делением наименьшего общего кратного на число отданных и принятых электронов:



5. Переносят полученные коэффициенты в исходную схему реакции, помещая их перед формулами веществ, содержащих атомы азота и серы в соответствующих степенях окисления:



6. Определяют коэффициенты перед формулами других веществ-участников реакции, не подвергающихся окислению или восстановлению, в определенном порядке: сначала уравнивают ионы металлов, не изменивших степень окисления, затем кислотные остатки, потом – атомы водорода. В рассматриваемом примере нужно определить стехиометрический коэффициент перед молекулой воды при уравнивании атомов водорода в левой и правой частях уравнения:

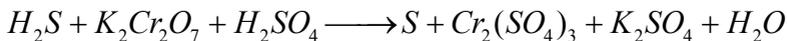


7. Подсчитывают число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения: если уравнение составлено правильно и коэффициенты подобраны верно, то число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения одинаково.

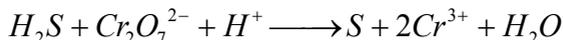
Если достоинством метода электронного баланса является его очевидная простота, то основным недостатком можно назвать тот факт, что уравнения электронного баланса формальны и не дают представления о характере частиц, реально существующих и взаимодействующих в растворах. Кроме того, этот метод не отражает роли ионов водорода, гидроксид-ионов и молекул воды в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в водных растворах.

В методе **электронно-ионного баланса** рассматривают перенос электронов от одних частиц к другим с обязательным учетом характера среды (кислая, нейтральная или щелочная). При составлении полуреакций во внимание принимаются не отдельные атомы, а частицы (ионы, молекулы), в состав которых они входят, при этом в виде ионов записывают только реально существующие катионы и анионы; формулы малодиссоциирующих, малорастворимых и выделяющихся в виде газа веществ записывают в молекулярной форме. При составлении уравнений методом электронно-ионного баланса обычно придерживаются следующего порядка (рассмотрим на примере реакции взаимодействия сероводорода с дихроматом калия в присутствии серной кислоты):

1. Устанавливают функцию каждого реагента (в рассматриваемом примере дихромат калия – окислитель, сероводород – восстановитель, серная кислота – среда реакции). Определяют возможный состав продуктов реакции и составляют ее схему:



2. Составляют ионно-молекулярную схему реакции, записывая сильные электролиты в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты, газы и осадки – в виде молекул. При этом включают в ионно-молекулярную схему только те частицы (ионы, атомы, молекулы), которые подвергаются изменению (играют роль окислителя или восстановителя в данной реакции), а также частицы, характеризующие среду – ионы водорода, гидроксид-ионы и молекулы воды:



3. Записывают ионно-электронные уравнения полуреакций восстановления и окисления, используя следующие формальные правила:

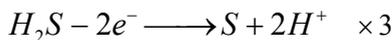
- число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций должно быть одинаковым;

- если продукт полуреакции содержит меньше кислорода, чем исходное вещество (как в случае рассматриваемой нами реакции), то в кислой среде высвобождающийся кислород связывается с ионами H^+ , в результате чего образуется столько молекул воды, сколько высвобождается атомов кислорода. В нейтральной и щелочной средах высвобождающийся кислород взаимодействует с водой, образуя удвоенное число гидроксильных групп;

- если продукт полуреакции содержит больше кислорода, чем исходное вещество, то в этом случае расходуются либо вода в нейтральных и кислых растворах, либо гидроксид-ионы в щелочных растворах;

- если сумма зарядов исходных веществ больше суммы зарядов продуктов полуреакции, то к левой части ионно-электронного уравнения добавляется соответствующее количество электронов; если сумма зарядов исходных веществ меньше суммы зарядов продуктов полуреакции, то соответствующее количество электронов вычитается из левой части уравнения.

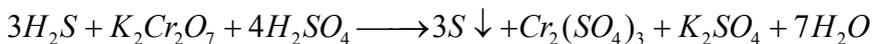
Таким образом, электронно-ионные уравнения полуреакций для рассматриваемой нами реакции имеют вид:



4. Записывают суммарное ионно-молекулярное уравнение с учетом полученных коэффициентов:

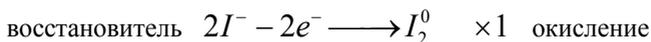
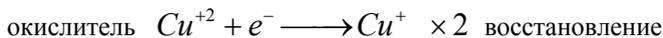
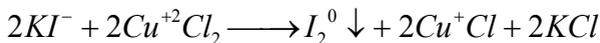


5. Записывают молекулярное уравнение реакции с учетом ионов, не участвующих непосредственно в окислительно-восстановительном процессе:

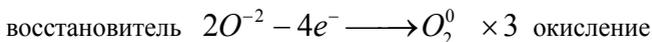
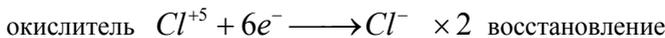
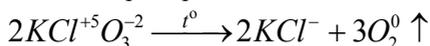


6.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций

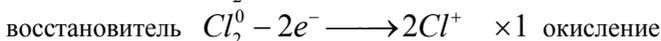
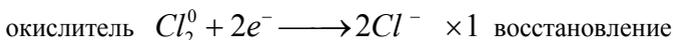
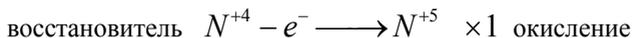
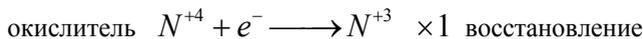
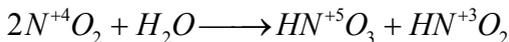
▪ **Межмолекулярные** окислительно-восстановительные реакции – реакции, в которых окислителем и восстановителем являются разные вещества. Например:



▪ **Внутримолекулярные** окислительно-восстановительные реакции – реакции, в которых атомы элемента-окислителя и элемента-восстановителя находятся в одном веществе, но при этом окислитель и восстановитель – разные химические элементы. Например:

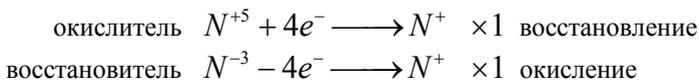
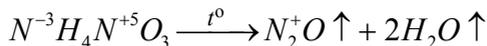
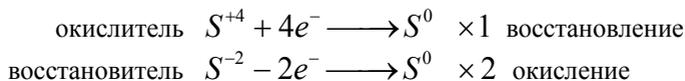
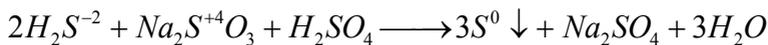


▪ **Диспропорционирование** – окислительно-восстановительные реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же химический элемент в одной и той же степени окисления. Диспропорционирование является частным случаем внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций. Например:



▪ **Конпропорционирование** – окислительно-восстановительные реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же химического элемента в разных степенях окисления. В результате конпропорционирования образуется продукт, содержащий данный химический эле-

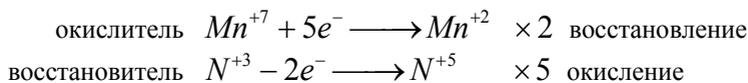
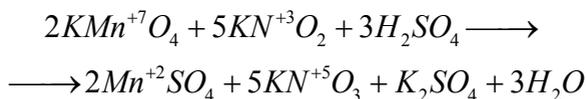
мент в промежуточной степени окисления. Конпропорционирование можно рассматривать как разновидность межмолекулярных или внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций. Например:



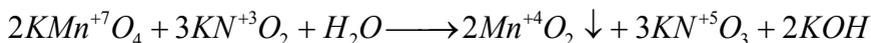
6.5. Влияние реакции среды раствора на ход окислительно-восстановительных реакций

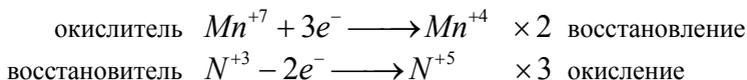
Иногда взаимодействие одного и того же окислителя с одним и тем же восстановителем в зависимости от среды может происходить по-разному. Одним из примеров является восстановление перманганатов. Наиболее глубокое восстановление перманганат-ионов происходит в кислой среде, наименее глубокое – в щелочной. При этом в зависимости от среды образуются разные продукты реакции.

▪ В условиях кислой среды перманганат-ионы MnO_4^- восстанавливаются до ионов Mn^{2+} , которые образуют соли с кислотными остатками присутствующей в растворе кислоты; этот процесс сопровождается обесцвечиванием раствора:

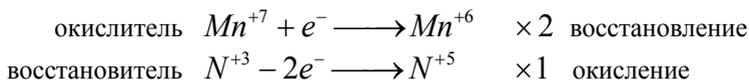


▪ В условиях нейтральной или слабощелочной среды восстановление перманганатов протекает до MnO_2 , точнее, до $MnO(OH)_2$, об образовании которого свидетельствует появление бурого осадка; раствор при этом обесцвечивается:





▪ В условиях сильнощелочной среды перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона MnO_4^{2-} , этот процесс сопровождается переходом фиолетового окрашивания раствора в зеленое:



6.6. Основы электрохимии

Электрохимия представляет собой область химии, изучающую **электрохимические процессы** – процессы, в которых происходит превращение химической энергии в электрическую и, наоборот, электрической энергии в химическую. В последнем случае электрохимический процесс называется электролизом.

В электрохимии различают проводники 1-го и 2-го рода. К проводникам 1-го рода относятся материалы (металлы, сплавы и др.), носителями электрического заряда в которых являются электроны. К проводникам 2-го рода относятся расплавы и растворы электролитов, носителями заряда в которых являются ионы. Система, состоящая из проводника 1-го рода, погруженного в раствор электролита, т.е. проводника 2-го рода, называется **электродом**.

Устройство, состоящее из двух электродов (окислительно-восстановительных пар), называется **гальваническим элементом**; в гальваническом элементе происходит непосредственное преобразование энергии химической реакции в электрическую энергию. Один из электродов гальванического элемента является поставщиком электронов, другой электрод их принимает. При этом на одном электроде возникает избыток электронов, его называют **анодом** – отрицательным полюсом гальванического элемента, а на другом – недостаток электронов. Электрод с недостатком электронов – положительный полюс гальванического элемента – называют **катодом**.

Электродные процессы являются особым видом окислительно-восстановительных реакций, которые отличаются тем, что полуреакции окисления и восстановления протекают не в одном растворе, они пространственно разделены (катодное восстановление и анодное окисление).

Рассмотрим в качестве примера гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из цинкового электрода – цинковой пластины, погруженной

в раствор сульфата цинка, и медного электрода – медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди(II) (рис. 25).

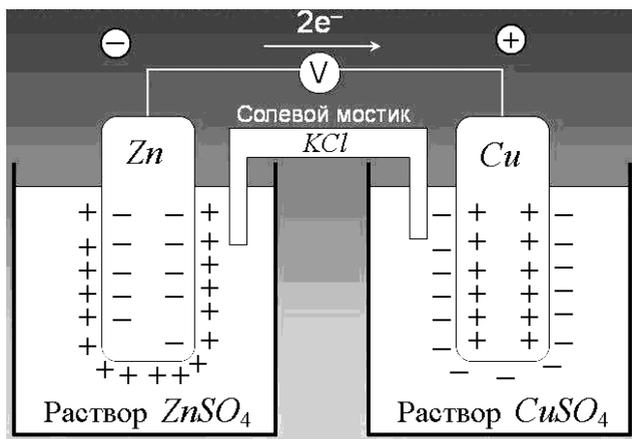
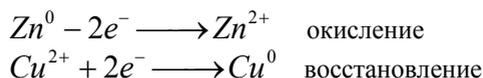
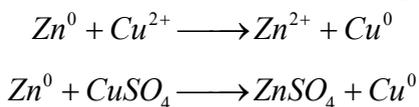


Рис. 25. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

При замыкании цепи в этом гальваническом элементе протекают следующие электродные процессы:



Или суммарно (окислительно-восстановительная реакция):



На аноде цинк окисляется и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде медь восстанавливается и в виде металла осаждается на электроде; на цинковом электроде возникает избыток электронов, а на медном – их недостаток. Электроны по внешнему участку цепи (по металлическому проводнику) переходят от отрицательного к положительному полюсу гальванического элемента.

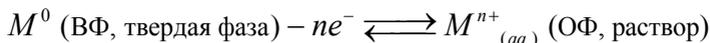
Таким образом, рассматриваемый гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, которую схематически обозначают следующим образом:



В такой схеме одна вертикальная черта обозначает фазовый раздел между металлом и раствором электролита, а двойная вертикальная линия отделяет анодное пространство от катодного. В самом общем случае для некоторого гальванического элемента используют обозначение:



В гальваническом элементе на каждом из электродов на границе раздела фаз металл (M)/электролит возникает двойной электрический слой:



(ВФ – восстановленная форма, ОФ – окисленная форма), что приводит к возникновению **электродного потенциала** $E(M^{n+}/M^0)$. Измерить этот электродный потенциал принципиально нельзя никакими средствами, так как он возникает между двумя фазами разной природы (твердый металл – жидкий раствор), однако можно измерить разность потенциалов катода и анода, которая называется ЭДС гальванического элемента ΔE :

$$\Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} \quad (114)$$

Как и при любых других самопроизвольно протекающих процессах, реакции, протекающие в гальванических элементах, сопровождаются уменьшением свободной энергии Гиббса. ЭДС гальванического элемента связана с изменением свободной энергии Гиббса в ходе протекающей в элементе реакции уравнением:

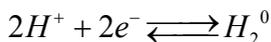
$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (115)$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль. Поскольку изменение свободной энергии Гиббса в стандартных условиях связано с константой равновесия реакции уравнением (54), по экспериментально определенному значению стандартной ЭДС можно вычислить константу равновесия соответствующей окислительно-восстановительной реакции.

Если принять один из электродов за электрод сравнения, т.е. условно считать его потенциал равным нулю, измерением ЭДС можно получить относительные значения других электродных потенциалов.

В качестве электрода сравнения обычно используют **водородный электрод**. Этот электрод состоит из платиновой пластины, покрытой платиновой чернью для увеличения активной поверхности электрода, которая погружена в раствор, содержащий катионы водорода H^+ , обычно раствор серной кислоты H_2SO_4 . Через раствор непрерывно пропускают газообразный водород под по-

стоянным давлением, в результате чего протекает электродный процесс:



Водородный электрод вводят в электрический контакт с исследуемым электродом с помощью соединительного токопроводящего мостика, которым служит стеклянная трубка, заполненная раствором электролита, обычно KCl (солевой мостик). Таким образом получают гальванический элемент, измеряя ЭДС которого и определяют относительное значение потенциала исследуемого электрода.

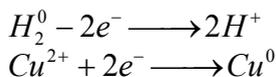
Чтобы иметь возможность сравнивать значения разности потенциалов при использовании различных электродов, измерения проводят в стандартных условиях. В качестве таковых приняты: температура $298,15\text{ K}$, давление $101,3\text{ кПа}$, активность ионов 1 моль/л . В электроде сравнения, называемом в таком случае **стандартным водородным электродом**, поддерживается активность катионов водорода 1 моль/л и давление газообразного водорода, равное $101,3\text{ кПа}$.

Разность потенциалов стандартного водородного электрода и какого-либо другого электрода, измеренная при стандартных условиях, называется **стандартным электродным потенциалом E^o** . Стандартный потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю. Величины стандартных электродных потенциалов можно найти в справочной литературе, например, в [2, с. 227-229]; они характеризуют полуреакцию восстановления окислителя и называются **восстановительными потенциалами**.

Например, чтобы определить стандартный электродный потенциал медного электрода, составляют гальванический элемент, в котором электродом сравнения служит стандартный водородный электрод:



При замыкании цепи в нем протекают следующие электродные процессы:



или суммарно:



В таком случае измеренная при стандартных условиях разность электродных потенциалов составит:

$$\Delta E^o = E^o_{\text{катода}} - E^o_{\text{анода}} = E^o(Cu^{2+}/Cu^0) - E^o(2H^+/H_2^0) = 0,34\text{ В}$$

Следовательно, стандартный потенциал медного электрода $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu^0)$ равен 0,34 В.

Аналогичным образом были измерены стандартные электродные потенциалы других металлов. Потенциалы металлических электродов, выступающих в качестве восстановителей по отношению к водороду, имеют знак «-», потенциалы электродов, являющихся окислителями, имеют знак «+».

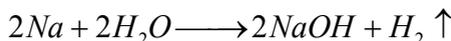
Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют **электрохимический ряд напряжений металлов**:



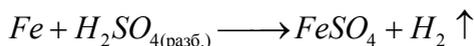
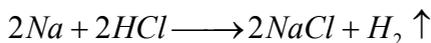
Электрохимический ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

- чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность (тем легче окисляется металл);

- каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений металлов после него. Исключениями являются щелочные и щелочноземельные металлы, поскольку в таких случаях с большей скоростью протекают реакции взаимодействия этих металлов с водой:

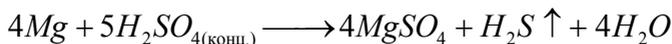
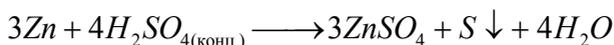
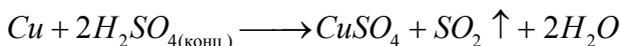


- все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т.е. находящиеся в ряду напряжений металлов левее водорода, вытесняют водород из растворов кислот-неокислителей:

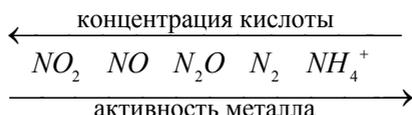


Кислоты-окислители, например, азотная и концентрированная серная, реагируют также с рядом металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений между водородом и серебром включительно за счет центрального атома кислотного остатка; водород при этом не выделяется. Состав продуктов восстановления таких кислот зависит от активности металла и концентрации кислоты.

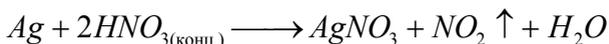
В случае серной кислоты, чем активнее металл, тем более глубоко протекает восстановление серы. Малоактивные металлы восстанавливают концентрированную серную кислоту до SO_2 , активные металлы – до свободной серы или сероводорода:



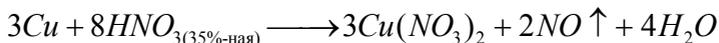
В случае азотной кислоты, чем активнее металл и в большей степени разбавлена кислота, тем более глубоко протекает восстановление азота:



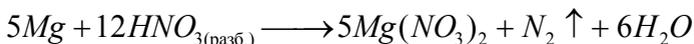
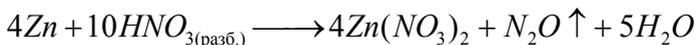
Например, при взаимодействии концентрированной азотной кислоты с малоактивными металлами образуется оксид азота(IV) NO_2 :



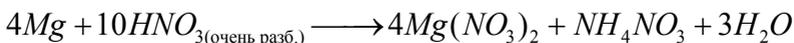
При действии более разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы может выделяться оксид азота(II) NO :



При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с активными металлами образуется оксид азота(I) N_2O или свободный азот N_2 :



При взаимодействии сильно разбавленной азотной кислоты с активными металлами, она может восстанавливаться до иона аммония NH_4^+ , который образует с кислотой нитрат аммония NH_4NO_3 :



До сих пор мы рассматривали электродные процессы, в которых металл электрода был задействован непосредственно (окислялся или восстанавливался). В других случаях металл электрода не претерпевает изменений в ходе электродного процесса, а участвует лишь в передаче электронов от восстановленной формы вещества к его окисленной форме; такие электроды называют **инертными**. Так, в гальваническом элементе:



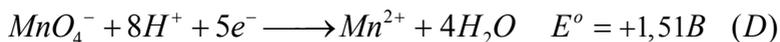
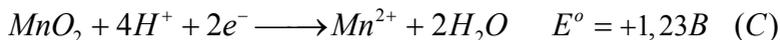
ионы Mn^{2+} , надо сравнить значения потенциалов полуреакций, в которых ион Fe^{3+} выступает в роли окислителя, и значения потенциалов полуреакций, в которых ион Mn^{2+} выступает в качестве восстановителя.

Найдем в [2, с. 227-229] полуреакции, в которых ион Fe^{3+} является окислителем:



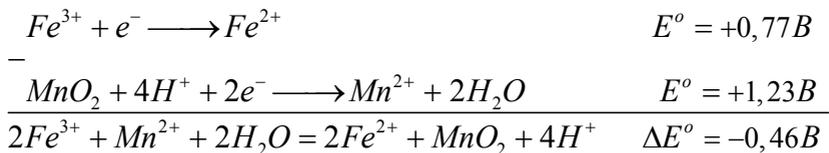
Из сравнения значений стандартных электродных потенциалов E° видно, что большие окислительные свойства ион Fe^{3+} проявляет, переходя в ион Fe^{2+} , так как полуреакция (B) характеризуется более высоким значением электродного потенциала.

Теперь найдем полуреакции, в которых ион Mn^{2+} является восстановителем, т.е. полуреакции, содержащие Mn^{2+} в правой части:



Сравнение значений E° показывает, что большие восстановительные свойства ион Mn^{2+} проявляет в полуреакции (C), которая характеризуется меньшим значением электродного потенциала.

Вычтем из электродного потенциала полуреакции предполагаемого окислителя (B) электродный потенциал полуреакции предполагаемого восстановителя (C):



Так как $\Delta E^{\circ} < 0$, т.е. условие (116) не выполнено, ион Fe^{3+} в водном растворе не может окислить ион Mn^{2+} . К такому же результату приводит в данном случае и использование правила Z, согласно которому рассматриваемая реакция будет протекать в обратном направлении.

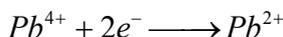
На практике нередко химические реакции проводят в условиях, отличных от стандартных, при этом значения электродных потенциалов E отличаются от значений соответствующих стандартных электродных потенциалов E° . Зависимость электродных потенциалов от концентраций веществ, участвующих

щих в электродных процессах, и от температуры выражается **уравнением Нерста**:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_M(\text{окисленной формы})}{C_M(\text{восстановленной формы})} \quad (117)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, участвующих в электродном процессе, $C_M(\text{восстановленной формы})$ и $C_M(\text{окисленной формы})$ – произведения концентраций веществ, принимающих участие в соответствующей полуреакции в восстановленной и окисленной формах, в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам. Для более точных вычислений концентрации следует заменить на активности.

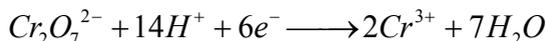
Например, для электродного процесса:



уравнение Нерста будет иметь вид:

$$E = E_{298}^{\circ} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{C_M(Pb^{4+})}{C_M(Pb^{2+})}$$

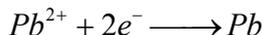
а для электродного процесса



уравнение Нерста запишется следующим образом:

$$E = E_{298}^{\circ} + \frac{RT}{6 \cdot F} \ln \frac{C_M(Cr_2O_7^{2-}) \cdot C_M^{14}(H^{+})}{C_M^2(Cr^{3+})}$$

Необходимо особо подчеркнуть, что в уравнение Нерста входят концентрации только ионов, например, для полуреакции:



уравнение Нерста примет вид:

$$E = E_{298}^{\circ} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln C_M(Pb^{2+})$$

Если необходимо учесть только влияние концентраций при стандартной температуре, можно упростить уравнение (117) подстановкой численных значений T , R и F , а также приняв во внимание коэффициент перехода от натурального к десятичному логарифму:

$$E = E_{298}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_M(\text{окисленной формы})}{C_M(\text{восстановленной формы})} \quad (118)$$

Поскольку множитель перед знаком логарифма относительно мал, изменение концентраций в экспериментально осуществимых пределах не очень сильно влияет на величину электродного потенциала.

Если в окислительно-восстановительной реакции участвуют ионы водорода или гидроксид-ионы, разность потенциалов ΔE в значительной мере зависит от кислотности среды. Поэтому в справочных таблицах приводятся потенциалы полуреакций и для стандартной кислотой ($pH = 0$) и для стандартной щелочной ($pH = 14$) сред.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Ответ мотивируйте. Составьте формулы химических соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

2. Исходя из степени окисления серы и марганца в соединениях H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , K_2MnO_4 , $KMnO_4$, определите, какие из перечисленных химических соединений могут проявлять только восстановительные, какие – только окислительные, а какие – как окислительные, так и восстановительные свойства.

3. Какая классификация окислительно-восстановительных реакций вам известна? Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций разного типа.

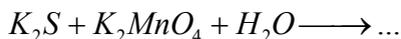
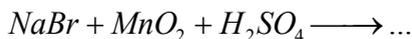
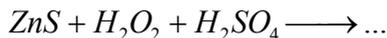
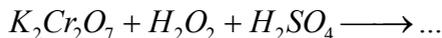
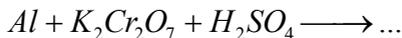
4. Перечислите наиболее важные окислители.

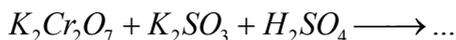
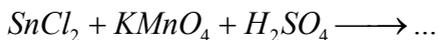
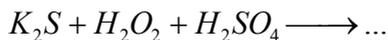
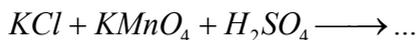
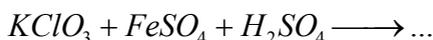
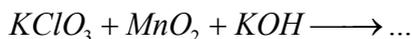
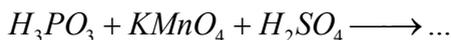
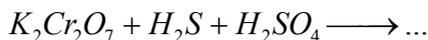
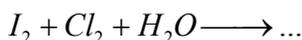
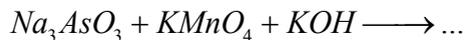
5. Перечислите наиболее важные восстановители.

6. Приведите примеры химических соединений, проявляющих двойственность окислительно-восстановительную свойств.

7. До какой степени окисления марганца происходит восстановление перманганат-ионов в кислот, нейтральной и щелочной средах?

8. Составьте молекулярные уравнения приведенных ниже окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:





9. Дайте определение понятиям «гальванический элемент», «катод», «анод», «электродный потенциал».

10. В чем состоит различие проводников первого и второго рода?

11. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



и напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов.

12. Как можно рассчитать ЭДС гальванического элемента?

13. Что такое стандартный водородный электрод?

14. Что такое инертный электрод?

15. На каком принципе основано построение электрохимического ряда напряжений металлов? Возможность протекания каких химических реакций можно оценить на основании положения металла в этом ряду?

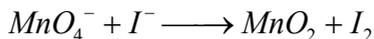
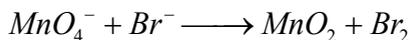
16. Какое уравнение позволяет вычислить величину электродного потенциала в условиях, отличных от стандартных?

17. Как можно определить возможное направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительного процесса?

18. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, можно ли восстановить ионы меди(II) до ионов меди(I), действуя на водный раствор сульфата меди(II): а) водным раствором хлорида калия, б) водным раствором йодида калия. Для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение.

19. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, можно ли окислить бромной водой: а) Mn^{2+} до MnO_4^- , б) Sn^{2+} до Sn^{4+} . Для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение.

20. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, могут ли самопроизвольно протекать в нейтральном водном растворе приведенные ниже реакции; для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение:



21. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента при концентрациях $[Ni^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[Pb^{2+}] = 0,0001$ моль/л.

22. При какой молярной концентрации ионов Zn^{2+} потенциал цинкового электрода при 25 °С будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. – М: Высшая школа, 2009. – 743 с.
2. *Глинка Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов. – М.: Интеграл-Пресс, 2005. – 240 с.
3. *Глинка Н. Л.* Общая химия: Учебное пособие для вузов. – М.: Интеграл-Пресс, 2007. – 728 с.
4. *Жолнин А.В.* Общая химия: Учебник / Под ред. Попкова В.А., Жолнина А.В. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 400 с.
5. *Коровин Н. В.* Общая химия: Учебное пособие для вузов. – М: Высшая школа, 2009. – 557 с.
6. *Пресс И. А.* Основы общей химии: Учебное пособие. – СПб.: Химиздат, 2006. – 352 с.
7. *Салем Р. Р., Шароварников А. Ф.* Общая химия. – М.: «Вузовская книга», 2002. – 471 с.
8. *Слесарев В. И.* Химия: Основы химии живого. Учебник для вузов. – СПб: Химиздат, 2000. – 768 с.
9. *Суворов А. В., Никольский А. Б.* Вопросы и задачи по общей химии. – СПб: Химиздат, 2002. – 304 с.
10. *Суворов А. В., Никольский А. Б.* Общая химия: Учебник для вузов. – СПб: Химиздат, 2007. – 624 с.
11. *Угай Я. А.* Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. – М: Высшая школа, 2004. – 527 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. Основные понятия и законы химии	4
1.1. Основные классы неорганических соединений	4
1.2. Основные понятия и законы химии	15
1.3. Химические реакции	22
2. Строение атома и Периодическая система химических элементов	26
2.1. Современные представления о строении атома	26
2.2. Периодический закон и основа периодической классификации химических элементов	37
3. Химическая связь	44
3.1. Ковалентная связь	47
3.2. Ионная связь	57
3.3. Металлическая связь	59
3.4. Строение комплексных соединений	60
3.5. Водородная связь	64
4. Основные закономерности протекания химических процессов	69
4.1. Основы химической термодинамики	69
4.2. Основы химической кинетики	77
4.3. Химическое равновесие	82
5. Свойства растворов	89
5.1. Общие сведения о растворах	89
5.2. Основные способы выражения содержания растворенного вещества в растворе	93
5.3. Растворы электролитов	95
5.3.1. Слабые электролиты	98
5.3.2. Сильные электролиты	101
5.4. Коллигативные свойства растворов	102

5.4.1. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов	102
5.4.2. Коллигативные свойства растворов электролитов	105
5.5. Реакции ионного обмена в растворах электролитов	106
5.6. Ионное произведение воды	109
5.7. Гидролиз солей	111
5.8. Равновесия в растворах комплексных соединений	117
5.9. Равновесия в растворах малорастворимых электролитов	119
6. Окислительно-восстановительные реакции. Основы электрохимии	127
6.1. Основные понятия и определения	127
6.2. Условия проявления окислительной и восстановительной активности веществ	128
6.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	134
6.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций	137
6.5. Влияние реакции среды раствора на ход окислительно-восстановительных реакций	138
6.6. Основы электрохимии	139
Список рекомендуемой литературы	151

TABLE OF CONTENTS

Preface	3
1. Basic concepts and laws of chemistry	4
1.1. Major classes of inorganic compounds	4
1.2. Basic concepts and laws of chemistry	15
1.3. Chemical reactions	22
2. The structure of the atom and the Periodic Table of Elements	26
2.1. Modern ideas concerning atomic structure	26
2.2. Periodic law and the basis of the periodic classification of chemical elements	37
3. Chemical bond	44
3.1. Covalent bond	47
3.2. Ionic bond	57
3.3. Metallic bond	59
3.4. Structure of complex compounds	60
3.5. Hydrogen bond	64
4. Basic laws of chemical processes	69
4.1. Fundamentals of chemical thermodynamics	69
4.2. Fundamentals of chemical kinetics	77
4.3. Chemical equilibrium	82
5. Properties of solutions	89
5.1. General information about the solutions	89
5.2. The main modes for expressing of solute content in solution	93
5.3. Solutions of electrolytes	95
5.3.1. Weak electrolytes	98
5.3.2. Strong electrolytes	101
5.4. Colligative properties of solutions	102

5.4.1. Colligative properties of solutions of non-electrolytes	102
5.4.2. Colligative properties of solutions of electrolytes	105
5.5. Ion exchange reaction in solutions of electrolytes	106
5.6. The ionic product for water	109
5.7. Hydrolysis of salts	111
5.8. Equilibria in solutions of complex compounds	117
5.9. Equilibria in solutions of sparingly soluble electrolytes	119
6. Oxidation-reduction reactions. Fundamentals of electrochemistry	127
6.1. Basic concepts and definitions	127
6.2. Terms of occurrence for oxidative-reductive activity of substances	128
6.3. Generation of equations for redox reactions	134
6.4. Classification of redox reactions	137
6.5. The effect of solution acidity on the course of redox reactions	138
6.6. Fundamentals of electrochemistry	139
List of recommended literature	151

Учебное издание

Елена Владимировна Степанова

ХИМИЯ

Учебное пособие

Компьютерная верстка: Е.В. Степанова

Редактор: И.Г. Максимова

ЛР № 020309 от 30.12.96.

Подписано в печать 19.12.13. Формат 60×90 1/16. Гарнитура Times New Roman.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,75. Тираж 300 экз. Зак. № 245.

РГГМУ, 195196, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 98.

Отпечатано в ЦОП РГГМУ
