



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.П. Юстратов, Л.Н. Мартыновская

ОСНОВЫ ХИМИИ

Учебное пособие

Для студентов вузов

Кемерово 2011

УДК 54 (075)
ББК 24я7
Ю 90

Рецензенты:

Е.В. Остапова, д-р хим. наук, профессор,
ведущий научный сотрудник Института углехимии
и химического материаловедения СО РАН;

О.В. Петунин, канд. пед. наук, доцент, заведующий кафедрой
естественнонаучных и математических дисциплин
КРИПКиПРО

*Рекомендовано редакционно-издательским советом
Кемеровского технологического института
пищевой промышленности*

Юстратов, В.П.

Ю 90 Основы химии : учебное пособие / В.П. Юстратов,
Л.Н. Мартыновская; Кемеровский технологический инсти-
тут пищевой промышленности. – Кемерово, 2011. – 203 с.

ISBN 978-5-89289-659-7

В учебном пособии изложены основные понятия и законы химии, основы строения вещества, рассмотрены закономерности протекания химических реакций, растворы, а также комплексные соединения и электрохимические процессы.

Кроме теоретического материала, приведены методические указания к выполнению практических заданий и расчетных задач, вопросы и тестовые задания для самоконтроля.

Данное пособие предназначено для бакалавров направления 260000 «Технология продовольственных продуктов и потребительских товаров» всех форм обучения.

ISBN 978-5-89289-659-7

УДК 54 (075)
ББК 24я7

*Охраняется законом об авторском
праве, не может быть использовано
любым незаконным способом
без письменного договора*

© КемТИПП, 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химические дисциплины занимают важное место в системе подготовки бакалавров и магистров для различных отраслей промышленности. Успех их деятельности в области любой технологии, в том числе и в производстве различных продуктов питания, во многом зависит от качества химической подготовки.

Предлагаемое учебное пособие написано в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта направления 260000 «Технология продовольственных продуктов и потребительских товаров» для бакалавров всех форм обучения. Оно представлено шестью разделами, расположенными в следующем порядке:

- основные понятия и законы химии;
- основы строения вещества;
- закономерности протекания химических реакций;
- растворы;
- комплексные соединения;
- электрохимические процессы.

Изучение данной дисциплины требует химических знаний в объеме средней школы. Чтобы облегчить бакалаврам процесс адаптации к вузовской программе, в первом разделе авторами рассмотрены такие фундаментальные понятия, как атом, молекула, моль, молярная масса и др., а также основные законы химии.

Важной составляющей учебного процесса является самостоятельная работа. Для формирования у бакалавров умений применять теоретические знания на практике в каждом разделе приведены примеры решения типовых задач. При этом обращается внимание на наиболее сложные вопросы курса, приводятся на современном уровне необходимые теоретические пояснения, рассматривается методология решения практических и расчетных задач.

Для проверки усвоения материала и эффективности внеаудиторной самостоятельной работы в конце каждого раздела приведены контрольные вопросы и тестовые задания для самоконтроля. Последние помогут бакалаврам в подготовке к коллоквиумам и экзаменам.

Результатом изучения дисциплины станет использование в практической деятельности бакалавров знаний фундаменталь-

ных разделов химии для освоения химических процессов, происходящих при производстве продуктов питания, и овладения методами технохимического контроля качества сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.

Авторы надеются, что предлагаемое пособие позволит бакалаврам успешно овладеть основами химии, необходимыми в дальнейшем для изучения последующих химических и технологических дисциплин.

ВВЕДЕНИЕ

Химия является одной из естественных наук.

Весь окружающий нас мир представляет собой движущуюся материю в ее бесконечно разнообразных формах и проявлениях.

Вещество – это вид материи, состоящей из дискретных частиц, имеющих массу покоя.

Химия изучает качественный и количественный состав вещества. Качественный состав показывает, из каких химических элементов состоит данное вещество; количественный состав указывает, в каких количественных соотношениях находятся составляющие его элементы. Выяснение качественного и количественного состава вещества называется **химическим анализом**.

Задачей химии является изучение **строения вещества**, т. е. выяснение, из каких частиц состоит данное вещество, с помощью каких сил связаны между собой эти частицы и как они расположены в пространстве.

Химия изучает также **физические и химические свойства веществ**.

К физическим свойствам относятся внешний вид вещества, его температуры плавления и кипения, способность проводить тепло и электрический ток, агрегатное состояние (твердое, жидкое, газообразное).

Химические свойства вещества характеризуют его способность превращаться в другие вещества. Такие превращения называются химическими реакциями. Химика интересуется, какие вещества и в каком количестве образуются в результате реакции, с какой скоростью протекает реакция и т. д.

Важной задачей химии является разработка методов получения веществ, обладающих необходимыми свойствами, т. е. методов **синтеза** химических веществ. В процессе синтеза получается обычно смесь нескольких веществ. Выделение из смеси нужного вещества в чистом виде – одна из важных задач, решаемых химией.

Итак, **химия занимается изучением состава, строения и превращения веществ, разработкой методов их получения и очистки**.

Раздел 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1. Основные понятия химии

Теоретическая часть

Приступая к изучению этого материала, следует указать, что мы будем пользоваться Международной системой единиц СИ (ГОСТ–61) и шкалой относительных атомных масс.

Международная система состоит из шести единиц: метр (м) – длина; килограмм (кг) – масса; секунда (с) – время; ампер (А) – сила тока; кельвин (К) – термодинамическая температура; кандела (кд) – сила света. Система СИ предполагает использование основных или дольных единиц. Например, м, см; кг, г; м³, дм³ и т. д.

Атом – наименьшая частица химического элемента, проявляющая его химические свойства.

Как известно, атом состоит из положительно заряженного ядра и электронной оболочки. Главной характеристикой атома является заряд ядра (*Z*). Каждому химическому элементу соответствует совокупность атомов с определенным зарядом ядра, численно равным порядковому номеру элемента в периодической системе.

Связываясь друг с другом, атомы одного или разных химических элементов образуют более сложные частицы – **молекулы**.

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

Простое вещество – состоит из атомов одного химического элемента.

Простые вещества могут иметь

1) атомное строение: металлы (Na, Fe, Al, Cr...), некоторые неметаллы (B, C, Si и т. д.), инертные газы;

2) молекулярное строение: газы (H₂, O₂, N₂, O₃ и т. д.) и галогены (F₂, Cl₂, Br₂, I₂).

Сложное вещество – состоит из атомов разных элементов (CaO, HCl, NaOH, Ca₃(PO₄)₂ и т. д.). Все многообразие химических веществ (твердых, жидких, газообразных) обусловлено различными сочетаниями атомов и молекул между собой.

Абсолютные массы атомов и молекул $m(x)$ очень малы, однако современные методы исследования позволяют их определять с большой точностью. Так, масса атома углерода $m(\text{атома C}) = 1,993 \cdot 10^{-23}$ г, а масса молекулы воды $m(\text{молекулы H}_2\text{O}) = 2,990 \cdot 10^{-23}$ г. Пользоваться такими величинами в расчетах неудобно. Поэтому в химии используют не абсолютные значения масс, а относительные.

Относительные атомные и молекулярные массы

В основе шкалы относительных атомных масс лежит $\frac{1}{12}$ часть массы атома углерода ^{12}C . Эту единицу называют атомной единицей массы (а.е.м.).

Относительная атомная масса элемента $A_r(x)$ – это число, показывающее, во сколько раз средняя масса его атома природного изотопного состава больше $\frac{1}{12}$ массы атома углерода ^{12}C :

$$A_r(X) = \frac{m_{\text{cp}}(\text{атома X})}{\frac{1}{12} m(\text{атома } ^{12}\text{C})}$$

Относительная атомная масса – величина **безразмерная**. Значения $A_r(x)$ элементов приведены в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. Например, $A_r(\text{H}) = 1,008$; $A_r(\text{Al}) = 26,981$; $A_r(\text{Cu}) = 63,546$.

Относительная атомная масса – одна из главных характеристик химического элемента. Она служит основой для стехиометрических расчетов по химическим формулам и уравнениям, вычисления относительных молекулярных масс веществ. В расчетах обычно используются целочисленные значения относительных атомных масс, кроме $A_r(\text{Cl}) = 35,5$. Например, $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{Al}) = 27$; $A_r(\text{Cu}) = 64$.

Относительная молекулярная масса вещества $M_r(x)$ – это число, показывающее, во сколько раз средняя масса молекулы природного изотопного состава больше $\frac{1}{12}$ массы атома углерода ^{12}C :

$$M_r(X) = \frac{m_{\text{ср}}(\text{молекулы } X)}{\frac{1}{12}m(\text{атома } {}^{12}\text{C})}$$

Например, относительная молекулярная масса воды равна:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{ср}}(\text{молекулы } \text{H}_2\text{O})}{\frac{1}{12}m(\text{атома } {}^{12}\text{C})} = 18,$$

где $M_r(X)$ – величина безразмерная.

Относительная молекулярная масса вещества равна сумме произведений относительных атомных масс атомов на их число в составе молекулы:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18;$$

$$M_r(\text{Cl}_2) = 2A_r(\text{Cl}) = 2 \cdot 35,5 = 71.$$

$M_r(x)$ является одной из основных характеристик вещества.

Количество вещества. Молярная масса

Важным понятием химии является **количество вещества**.

Количество вещества – физическая величина, определяемая числом его структурных единиц – атомов, молекул, ионов. Количество вещества обозначается $n(X)$. За единицу измерения количества вещества принят **моль**.

Моль – это количество вещества, в котором содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц.

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ называется постоянной Авогадро и показывает число структурных единиц в моль любого вещества.

При применении понятия «моль» следует указывать, к каким структурным единицам оно относится. Например, моль атомов Н, моль молекул H_2 , моль ионов водорода H^+ , т. е. $n(\text{H})$, $n(\text{H}_2)$, $n(\text{H}^+)$.

Отношение числа частиц $N(X)$ в системе к постоянной Авогадро N_A определяет **количество вещества**:

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A} [\text{моль}]. \quad (1)$$

Отсюда, зная количество вещества, можно определить число частиц в системе:

$$N(X) = n(X) \cdot N_A.$$

Величина, связывающая массу и количество вещества, – **молярная масса, $M(X)$** . Она равна отношению массы (г) вещества к его количеству (моль):

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}, \quad \text{т. е. масса 1 моль вещества.}$$

Размерность молярной массы – г/моль.

Численное значение $M(X)$, выраженное в г/моль, совпадает со значением относительной атомной массы (для простых веществ атомного строения) или со значением относительной молекулярной массы. Например:

$A_r(\text{C}) = 12;$	$M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль};$
$A_r(\text{Fe}) = 56;$	$M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль};$
$M_r(\text{O}_2) = 32;$	$M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль};$
$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98;$	$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}.$

Молярную массу вещества легко вычислить, если известна масса его молекулы в граммах. Например,

$$m(\text{молекулы H}_2\text{O}) = 2,990 \cdot 10^{-23} \text{ г},$$

тогда

$$M(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{молекулы H}_2\text{O}) \cdot N_A = \\ = 2,990 \cdot 10^{-23} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 18 \text{ г/моль.}$$

И, наоборот, используя молярную массу вещества и N_A , можно определить массу молекулы в граммах (абсолютную массу). Так,

$$M_r(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) + 2A_r(\text{O}) = 1 \cdot 12 + 2 \cdot 16 = 44;$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль};$$

отсюда

$$m(\text{молекулы CO}_2) = \frac{M(\text{CO}_2)}{N_A} = \frac{44 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 7,34 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Из сказанного следует вторая формула расчета количества вещества:

$$n(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X})} \text{ [моль]}. \quad (2)$$

2. Основные законы химии

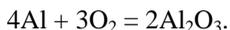
Закон сохранения массы вещества

Закон сохранения массы вещества был открыт *М.В. Ломоносовым* в 1748 году и экспериментально обоснован в 1756 году. Позже в 1789 году этот закон независимо от Ломоносова сформулировал французский химик *А. Лавуазье*.

В настоящее время закон сохранения массы вещества формулируется следующим образом: ***общая масса продуктов реакции равна общей массе веществ, вступающих в реакцию.***

То есть при химической реакции ***число атомов каждого химического элемента*** до и после реакции ***остаётся неизменным***. Исходя из этого закона, можно составлять ***уравнения химических реакций*** и по ним производить количественные расчеты.

Так, при взаимодействии алюминия с кислородом уравнение реакции будет выглядеть следующим образом:



Из 4 моль алюминия и 3 моль кислорода образуется 2 моль оксида алюминия.

Рассчитываем массы данных количеств веществ:

$$m(\text{Al}) = 26 \text{ г/моль} \cdot 4 \text{ моль} = 104 \text{ г};$$

$$m(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 96 \text{ г};$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100 \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 200 \text{ г}.$$

Таким образом, масса исходных веществ равна 200 г и масса продукта реакции – также 200 г.

Закон постоянства состава

Этот закон был установлен *Ж. Прустом* (1799).

Химическое соединение независимо от способа его получения имеет постоянный состав.

Дальнейшее развитие химии показало, что, наряду с ***соединениями постоянного состава*** (получившими название ***дальтони́дов***), существуют ***соединения переменного состава*** – ***бертоллиды***. К первым относятся все соединения, имеющие молекулярную структуру независимо от агрегатного состояния. К ним и применим этот закон. Бертоллиды распространены среди оксидов, сульфидов, нитридов и других бинарных соединений в твердом состоянии. Так, состав оксида титана (IV) в зависимости от условий получения (температуры, давления кислорода) изменяется от $\text{TiO}_{1,9}$ до $\text{TiO}_{2,0}$.

Закон Авогадро

В 1811 году итальянский физик и химик *А. Авогадро* сформулировал закон, носящий его имя.

В равных объемах различных газов, измеренных при одинаковой температуре и давлении, содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекает **важное следствие:**

1 моль любого газа при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $P = 101325 \text{ Па}$) занимает объем $22,4 \text{ дм}^3$. Этот объем называется **молярным**, обозначается $V_M = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Из закона Авогадро и его следствия получаем третью формулу для расчета количества вещества газа при н. у.:

$$n(\text{X}) = \frac{V(\text{X})}{V_M} [\text{моль}]. \quad (3)$$

Или суммарно имеем:

$$n(\text{X}) = \frac{N(\text{X})}{N_A} = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X})} = \frac{V(\text{газа})}{V_M}.$$

Это выражение позволяет через количество вещества $n(\text{X})$ вычислять любую из трех величин: $N(\text{X})$, $m(\text{X})$, $V(\text{газа})$.

При выполнении расчетов следует помнить, что молярную массу газа при нормальных условиях можно определить, используя его относительную плотность по второму газу, взятому для сравнения. Так, относительная плотность некоторого газа (X) по водороду имеет выражение:

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M(\text{X})}{M(\text{H}_2)},$$

откуда

$$M(\text{X}) = D_{\text{H}_2} \cdot M(\text{H}_2).$$

Если взять для сравнения кислород или воздух, то $M(\text{X}) = D_{\text{O}_2} \cdot M(\text{O}_2)$ или $M(\text{X}) = D_{\text{возд}} \cdot M_{\text{возд}}$ и т. д. Не забывая, что средняя молярная масса воздуха равна 29 г/моль .

Эквивалент. Закон эквивалентов

Понятие «эквивалент» является одним из основных понятий химии. На нем базируется закон эквивалентов. Этот закон широко применяется в различных химических расчетах, особенно в аналитической химии.

Эквивалентом вещества называется его реальная частица (атом, молекула) или условная частица (доля атома, доля молекулы), которая эквивалентна одному катиону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Для определения эквивалентов веществ важное значение имеет фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(X)$. **Фактор эквивалентности** – это число, показывающее, какая доля реальной частицы является эквивалентом. Численные значения $f_{\text{экв}}$ различных веществ можно рассчитывать следующим образом:

$$f_{\text{экв}}(\text{элемента}) = \frac{1}{\text{валентность}};$$

$$f_{\text{экв}}(\text{кислоты}) = \frac{1}{\text{основность}};$$

$$f_{\text{экв}}(\text{основания}) = \frac{1}{\text{кислотность}};$$

$$f_{\text{экв}}(\text{соли}) = \frac{1}{\text{валентность} \cdot \text{число атомов металла}};$$

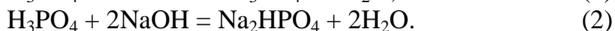
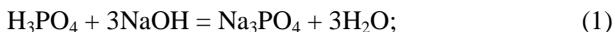
$$f_{\text{экв}} \left(\begin{array}{l} \text{окислителя или} \\ \text{восстановителя} \end{array} \right) = \frac{1}{\text{число принятых или отданных электронов}}.$$

При использовании понятия «эквивалент» необходимо указывать, к какой конкретной реакции или группе реакций оно относится, поскольку *эквивалент для многих веществ не является постоянным*.

За единицу количества вещества, в котором частицами являются эквиваленты, $n_{\text{экв}}(X)$, принят моль. *Молярная масса эквивалентов вещества (X) обозначается $M_{\text{экв}}(X)$ и выражается в г/моль. $M_{\text{экв}}(X)$ равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества, $M(X)$:*

$$M_{\text{экв}}(X) = f_{\text{экв}}(X) \cdot M(X).$$

Например, в реакциях:



Молярная масса эквивалентов ортофосфорной кислоты имеет различные значения.

В реакции (1) основность H_3PO_4 равна трем – в реакции нейтрализации прореагировало три иона водорода. Следовательно,

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{\text{основность}} = \frac{1}{3};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} \cdot 98 \text{ г/моль} = 32,7 \text{ г/моль}.$$

В реакции (2) основность кислоты H_3PO_4 равна двум – в реакции нейтрализации прореагировало два иона водорода. Поэтому

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2},$$

тогда

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}.$$

Закон эквивалентов

Массы взаимодействующих веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов.

Если $m(X_1)$ и $m(X_2)$ – массы вступивших в реакцию веществ, а $M_{\text{эке}}(X_1)$ и $M_{\text{эке}}(X_2)$ – молярные массы эквивалентов этих веществ, то математическое выражение закона эквивалентов имеет вид:

$$\frac{m(X_1)}{m(X_2)} = \frac{M_{\text{эке}}(X_1)}{M_{\text{эке}}(X_2)}.$$

Закон эквивалентов справедлив для веществ молекулярного строения.

3. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислите объем 68 г аммиака при нормальных условиях.

Дано:
 $m(\text{NH}_3) = 68 \text{ г}$
 н. у.

$V(\text{NH}_3) - ?$

Решение:

Определяем молярную массу аммиака, она численно совпадает с его относительной молекулярной массой

$$M_r(\text{NH}_3) = A_r(\text{N}) + 3A_r(\text{H}) = 14 + 3 \cdot 1 = 17;$$

$$M(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль.}$$

Количество вещества аммиака рассчитываем по формуле:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)},$$

где $n(\text{NH}_3)$ – количество вещества аммиака, моль;

$m(\text{NH}_3)$ – масса аммиака, г;

$M(\text{NH}_3)$ – молярная масса аммиака, г/моль.

$$n(\text{NH}_3) = \frac{68}{17} = 4 \text{ [моль]}.$$

Используя молярный объем газа при нормальных условиях, $V_M = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$, определяем объем аммиака:

$$V(\text{NH}_3) = V_M \cdot n(\text{NH}_3);$$

$$V(\text{NH}_3) = 22,4 \cdot 4 = 89,6 \text{ [дм}^3\text{]}.$$

Пример 2. Какой объем займут 27 г оксида углерода (IV) при температуре 27°C и давлении 104 кПа?

Дано:

$$m(\text{CO}_2) = 27 \text{ г}$$

$$t = 27^\circ\text{C}$$

$$P = 104 \text{ кПа}$$

$$= 104 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

$$V(\text{CO}_2) = ?$$

Решение:

Для определения объема данной массы газа применяем уравнение Менделеева-Клапейрона

$$P \cdot V = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} \cdot R \cdot T,$$

где P – давление газа, Па;

V – объем газа, м^3 ;

$m(\text{CO}_2)$ – масса газа, г;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

T – абсолютная температура, К;

$M(\text{CO}_2)$ – молярная масса газа, г/моль.

Определяем молярную массу газа и абсолютную температуру:

$$M_r(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) + 2A_r(\text{O}) = 12 + 2 \cdot 16 = 44;$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль};$$

$$T = t + 273 = 27 + 273 = 300 \text{ К}.$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона выражаем объем газа и выполняем расчет:

$$V = \frac{m(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{P \cdot M(\text{CO}_2)} = \frac{27 \cdot 8,314 \cdot 300}{104 \cdot 10^3 \cdot 44} = 1,472 \cdot 10^{-2} [\text{м}^3].$$

Пример 3. Определите для ортофосфорной кислоты молярную массу, фактор эквивалентности, молярную массу эквивалентов и массу одной молекулы в граммах.

Решение:

Молярная масса эквивалентов вещества определяется как произведение фактора эквивалентности на его молярную массу:

$$M_{\text{экв}}(\text{X}) = f_{\text{экв}}(\text{X}) \cdot M(\text{X}).$$

Численные значения фактора эквивалентности для веществ разных классов неорганических соединений можно определить по формуле:

$$f_{\text{экв}}(\text{X}) = 1/z,$$

где z – число эквивалентности. При этом:

z (кислоты) – основность кислоты в данной реакции;

z (основания) – кислотность основания в данной реакции;

z (соли) – произведение валентности металла на число его атомов;

Рассчитываем для трехосновной ортофосфорной кислоты:

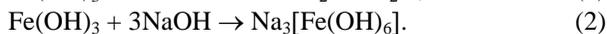
$$M_r(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3A_r(\text{H}) + A_r(\text{P}) + 4A_r(\text{O}) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98;$$

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}; \quad f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3;$$

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3 \cdot 98 \text{ г/моль} = 32,7 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{молекулы } \text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{N_A} = \frac{98}{6,02 \cdot 10^{23}} = 16,3 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Пример 4. Для гидроксида железа (III) определите в указанных реакциях молярную массу, факторы эквивалентности, молярные массы эквивалентов:



Решение:

В первой реакции амфотерный гидроксид проявляет свойства двухкислотного основания, поэтому

$$f_{\text{экв}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1/\text{кислотность} = 1/2;$$

$$M_r \text{Fe}(\text{OH})_3 = A_r(\text{Fe}) + 3A_r(\text{O}) + 3A_r(\text{H}) = 56 + 3 \cdot 16 + 3 \cdot 1 = 107;$$

$$M \text{Fe}(\text{OH})_3 = 107 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1/2 \cdot 107 \text{ г/моль} = 53,5 \text{ г/моль}.$$

А во второй реакции – свойства трехосновной кислоты, поэтому

$$f_{\text{экв}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1/\text{основность} = 1/3;$$

$$M_{\text{экв}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1/3 \cdot 107 \text{ г/моль} = 35,7 \text{ г/моль}.$$

Пример 5. При взаимодействии 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа (II). Вычислите молярную массу эквивалентов железа, если молярная масса эквивалентов серы равна 16 г/моль.

Дано:

$$m(\text{Fe}) = 5,6 \text{ г}$$

$$m(\text{FeS}) = 8,8 \text{ г}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{S}) = 16 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Fe}) = ?$$

Решение:

Из условия задачи следует, что в сульфиде железа на 5,6 г железа приходится серы

$$\begin{aligned} m(\text{S}) &= m(\text{FeS}) - m(\text{Fe}) = \\ &= 8,8 \text{ г} - 5,6 \text{ г} = 3,2 \text{ г}. \end{aligned}$$

Согласно закону эквивалентов, массы взаимодействующих веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов:

$$\frac{m(\text{Fe})}{m(\text{S})} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Fe})}{M_{\text{экв}}(\text{S})}; \quad \frac{5,6}{3,2} = \frac{x}{16}.$$

Откуда

$$x = \frac{5,6 \cdot 16}{3,2} = 28; \quad M_{\text{экв}}(\text{Fe}) = 28 \text{ г/моль}.$$

Пример 6. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислите молярную массу эквивалентов металла.

Дано:

$$m(\text{нитрата}) = 3,85 \text{ г}$$

$$m(\text{гидроксида}) = 1,6 \text{ г}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}) - ?$$

Решение:

При решении задачи следует иметь в виду, что молярная масса эквивалентов гидроксида равна сумме молярных масс эквивалентов металла и гидроксид-иона, а молярная масса эквивалентов соли – сумме молярных масс эквивалентов металла и кислотного остатка.

При этом молярные массы эквивалентов гидроксид-иона и нитрат-иона соответственно равны:

$$M_{\text{экв}}(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{OH}^-) = 17 \text{ г/моль}.$$

Учитывая сказанное, записываем закон эквивалентов:

$$\frac{m(\text{нитрата})}{m(\text{гидроксида})} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Me}) + M_{\text{экв}}(\text{NO}_3^-)}{M_{\text{экв}}(\text{Me}) + M_{\text{экв}}(\text{OH}^-)}.$$

Подставив значения известных величин, получаем:

$$\frac{3,85}{1,60} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Me}) + 62}{M_{\text{экв}}(\text{Me}) + 17}.$$

Отсюда $M_{\text{экв}}(\text{Me}) = 15 \text{ г/моль}.$

Пример 7. При взаимодействии 0,183 г магния с раствором кислоты получено 182,7 см³ водорода при температуре 20 °С и давлении 99 991,8 Па. Вычислите молярную массу эквивалентов магния.

Дано:

$$\begin{aligned} m(\text{Mg}) &= 0,183 \text{ г} \\ V(\text{H}_2) &= 182,7 \text{ см}^3 \\ P &= 99991,8 \text{ Па} \\ t &= 20 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Mg}) - ?$$

Решение:

Из уравнения Менделеева-Клапейрона выражаем массу водорода

$$P \cdot V = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} \cdot R \cdot T$$

и находим ее значение, учитывая, что

$$\begin{aligned} V(\text{H}_2) &= 1,827 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3, \\ T &= t + 273 = 20 + 273 = 293 \text{ К}, \\ M(\text{H}_2) &= 2 \text{ г/моль}, \end{aligned}$$

$$m(\text{H}_2) = \frac{P \cdot V \cdot M(\text{H}_2)}{R \cdot T} = \frac{99991,8 \cdot 1,827 \cdot 10^{-4} \cdot 2}{8,31 \cdot 293} = 0,015 \text{ г}.$$

По закону эквивалентов вычисляем молярную массу эквивалентов магния, если $M_{\text{экв}}(\text{H}_2) = 1 \text{ г/моль}$:

$$\frac{m(\text{Mg})}{m(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Mg})}{M_{\text{экв}}(\text{H}_2)}; \quad \frac{0,183}{0,015} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Mg})}{1},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Mg}) = 12 \text{ г/моль}.$$

Пример 8. Определите молярную массу эквивалентов, фактор эквивалентности и кислотность гидроксида хрома (III), зная, что 2,57 г этого гидроксида прореагировало с 1,83 г хлороводорода. Составьте уравнение реакции.

Дано:
 $m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 2,57 \text{ г}$
 $m(\text{HCl}) = 1,83 \text{ г}$

$$M_{\text{экр}}(\text{Cr}(\text{OH})_3) - ?$$

$$f_{\text{экр}}(\text{Cr}(\text{OH})_3) - ?$$

Решение:
 Хлороводородная кислота является одноосновной, поэтому ее молярная масса эквивалентов равна молярной массе.

$$M_{\text{экр}}(\text{HCl}) = f_{\text{экр}}(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 1/1 \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 36,5 \text{ г/моль}.$$

Молярную массу эквивалентов гидроксида хрома (III) находим из закона эквивалентов:

$$\frac{m(\text{Cr}(\text{OH})_3)}{m(\text{HCl})} = \frac{M_{\text{экр}}(\text{Cr}(\text{OH})_3)}{M_{\text{экр}}(\text{HCl})},$$

$$M_{\text{экр}}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = \frac{m(\text{Cr}(\text{OH})_3) \cdot M_{\text{экр}}(\text{HCl})}{m(\text{HCl})}.$$

Подставив известные величины, получаем:

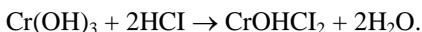
$$M_{\text{экр}}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = \frac{2,57 \cdot 36,5}{1,83} = 51,3 \text{ [г/моль]}.$$

Определяем фактор эквивалентности гидроксида хрома (III) из выражения

$$M_{\text{экр}}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = f_{\text{экр}}(\text{Cr}(\text{OH})_3) \cdot M(\text{Cr}(\text{OH})_3);$$

$$f_{\text{экр}}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = \frac{M_{\text{экр}}(\text{Cr}(\text{OH})_3)}{M(\text{Cr}(\text{OH})_3)} = \frac{51,3}{103} = \frac{1}{2},$$

а $f_{\text{экр}}$ основания определяется как 1/кислотность. Следовательно, кислотность $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равна двум. Составляем уравнение реакции:



4. Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте закон Авогадро и следствие из него.
2. Каков физический смысл постоянной Авогадро?
3. Определите понятия «количество вещества», «молярная масса вещества», «эквивалент вещества», «количество вещества эквивалентов», «молярная масса эквивалентов».
4. Какими способами можно рассчитать количество вещества?
5. Что такое относительная плотность одного газа по другому?
6. Что показывает фактор эквивалентности?
7. Какова связь молярной массы эквивалентов сложного вещества (кислоты, основания, соли) с его молярной массой?
8. Является ли молярная масса эквивалентов вещества постоянной величиной?
9. В чем сущность закона эквивалентов?

5. Тесты для самоконтроля по разделу «Основные понятия и законы химии» *

1. Какое количество вещества [моль] составляют 196 г серной кислоты H_2SO_4 ?
1) 1,0; 2) 1,5; 3) 2,0; 4) 1,2.
2. Молярная масса оксида углерода (IV) CO_2 [г/моль]
1) 32; 2) 40; 3) 44; 4) 56.
3. Масса [г] сульфата натрия Na_2SO_4 количеством вещества 2 моль
1) 142; 2) 284; 3) 212; 4) 256.
4. Относительная плотность газа по водороду равна 16. Какова его относительная плотность по кислороду?
1) 2; 2) 3; 3) 1; 4) 1,5.

* Подчеркнутый вариант является правильным ответом.

5. Численное значение постоянной Авогадро, N_A ,
1) $6,02 \cdot 10^{22}$; 2) $6,02 \cdot 10^{23}$; 3) $3,01 \cdot 10^{23}$; 4) $3,01 \cdot 10^{22}$.
6. Объем [дм³] $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул хлороводорода HCl при н. у.
1) 22,4; 2) 2,24; 3) 3,36; 4) 11,2.
7. Объем [дм³] при н. у. 0,1 моль аммиака NH₃
1) 11,2; 2) 22,4; 3) 2,24; 4) 33,6.
8. Молярная масса эквивалентов [г/моль] сернистой кислоты H₂SO₃
1) 82; 2) 164; 3) 41; 4) 48.
9. Фактор эквивалентности гидроксида бария Ba(OH)₂
1) 1/1; 2) 1/2; 3) 1/3; 4) 1/5.
10. Молярная масса эквивалентов [г/моль] ортофосфорной кислоты в реакции $\underline{H_3PO_4} + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$
1) 98; 2) 196; 3) 49; 4) 32,7.

Раздел 2. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

1. Строение атома

Теоретическая часть

Атом – наименьшая частица химического элемента – носитель всех его химических свойств.

Он состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки.

1.1. Ядро атома

Ядро имеет диаметр приблизительно 10^{-12} см, составляет основу атома и определяет индивидуальность элементов. В нем сосредоточено около 99,9 % массы атома. Согласно протонно-нейтронной теории, атомное ядро состоит (исключение ${}^1_1\text{H}$) из протонов и нейтронов, которые могут взаимно превращаться друг в друга (нуклоны).

Протон (${}^1_1\text{p}$) – элементарная частица с массой покоя 1,00728 и положительным зарядом, по абсолютной величине равным заряду электрона (${}^1_1\text{p} = {}^1_1\text{H}^0 - \bar{e} = \text{H}^+$).

Нейтрон (${}^1_0\text{n}$) – электрически нейтральная элементарная частица с массой, несколько превышающей массу покоя протона.

Основные характеристики ядра

Заряд ядра атома (Z) определяется числом протонов в ядре и совпадает по величине с порядковым номером химического элемента в периодической системе.

Массовое число (A) – это сумма числа протонов (Z) и числа нейтронов (N), содержащихся в ядре атома: $A = Z + N$.

Разновидности атомов одного химического элемента, содержащие различное число нейтронов в ядре (или обладающие разными массовыми числами), называются **изотопами**.

Как правило, каждый химический элемент в Земной коре представляет собой совокупность нескольких изотопов. Именно этим объясняется значительное отклонение относительных атомных масс многих элементов от целочисленных величин. Так, хлор имеет два изотопа: $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$. Атомы первого содержат в ядре 17^1_1p и 18^1_0n , а второго – 17^1_1p и 20^1_0n , $A_r(\text{Cl}) = 35,453$.

В настоящее время существует *кварковая гипотеза*, согласно которой протоны и нейтроны в свою очередь состоят из кварков. Эта теория находится в стадии разработки.

При всех химических превращениях ядра атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ, не изменяются. Изменения при этом претерпевают электронные оболочки атомов.

1.2. Электронная оболочка атомов

Электронная оболочка атомов состоит из элементарных частиц электронов.

Электрон (\bar{e}) – это частица, обладающая элементарным отрицательным электрическим зарядом и массой покоя, равной $\frac{1}{1840}$ массы протона. Поскольку атом является системой электронов нейтральной, число протонов в ядре атома совпадает с числом электронов в оболочке.

Как показала квантовая механика, электрон, наряду *со свойствами вещества (частицы)*, обладает и *свойствами электромагнитного поля (волны)*. То есть электрону, как и любому микрообъекту, присуща двойственная корпускулярно-волновая природа. Поэтому движение электрона в атоме носит вероятностно-волновой характер.

Электронная орбиталь (ЭО) – это область около ядерного пространства атома, в которой пребывание электрона наиболее вероятно. Электронная орбиталь характеризуется тремя параметрами, получившими название *квантовых чисел* (n, l, m_l).

Квантовые числа

1. **Главное квантовое число n** определяет общую энергию электрона на энергетическом уровне и размеры ЭО; принимает значения натурального ряда чисел: $n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$.

Совокупность электронов в атоме с одинаковым значением главного квантового числа образует электронный слой: $n = 1$ (К); $n = 2$ (L); $n = 3$ (M); $n = 4$ (N) и т. д. (табл. 1).

2. **Орбитальное (побочное) квантовое число l** характеризует пространственную форму орбитали и зависит от n . Оно принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$:

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1).$$

Для $n = 1$, $l = 0$; для $n = 2$, $l = 0, 1$; для $n = 3$, $l = 0, 1, 2$; для $n = 4$, $l = 0, 1, 2, 3$.

Число подуровней на каждом энергетическом уровне **равно значению его главного квантового числа**.

ЭО, для которых $l = 0$, называют s-орбиталями, $l = 1$ – p-орбиталями, $l = 2$ – d-орбиталями и $l = 3$ – f-орбиталями.

S-ЭО соответствует форма шара; p-ЭО – форма симметричной объемной восьмерки; d-ЭО – форма двух пересекающихся объемных восьмерок. Форма f-ЭО еще более усложнена.*

3. **Магнитное квантовое число m_l** определяет магнитный момент и ориентацию ЭО в пространстве, зависит от l . Магнитное квантовое число принимает значения от $-l$ через 0 до $+l$. Так, если $l = 2$, то $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$, т. е. имеет пять значений.* Число значений m_l при данном орбитальном квантовом числе l , равное $(2l + 1)$, определяет число возможных ориентаций ЭО в пространстве и число орбиталей на подуровне: s – одна ЭО, p – три ЭО, d – пять ЭО, f – семь ЭО (см. табл. 1).

* Формы p- и d-электронных орбиталей и возможные ориентации в пространстве приведены на рис. 1.

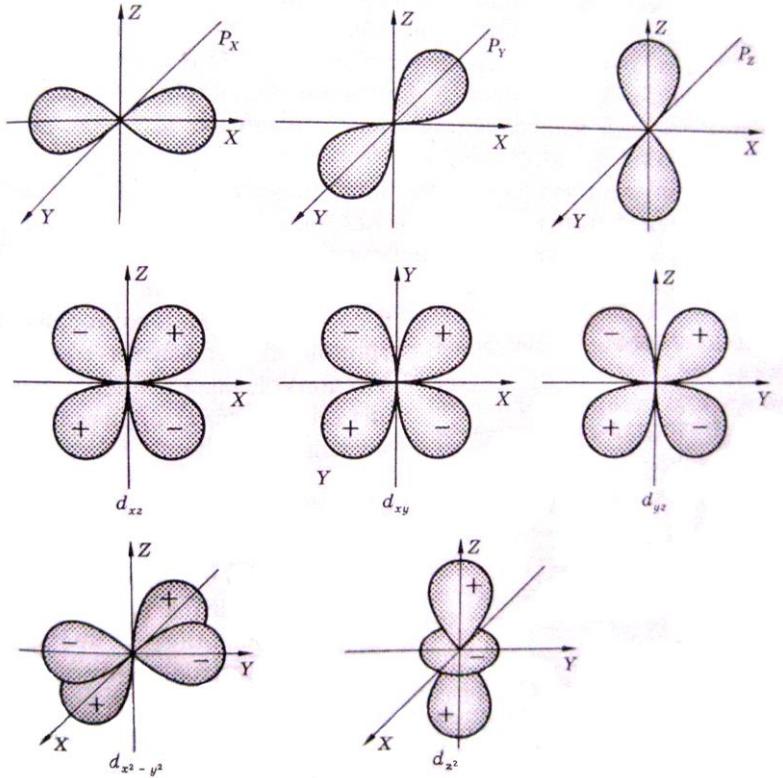


Рис. 1. Форма и ориентация в пространстве p- и d-электронных орбиталей

4. Для характеристики «спина» электрона, его собственного или внутреннего момента количества движения микрочастицы, введено **спиновое квантовое число** m_s . Оно принимает два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Таблица 1

Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Квантовый				Число подуровней на уровне	Магнитное квантовое число m_l	Число квантовых состояний (орбиталей) на подуровне $(2l+1)$	Максимальное число электронов на подуровне $2(2l+1)$	Максимальное число электронов на уровне $2n^2$
уровень		под-уровень						
Обозначение	Главное квантовое число	Обозначение	Орбитальное квантовое число l					
K	1	s	0	1	0	1	$1s^2$	2
L	2	s p	0 1	2	0 -1; 0; +1	1 3	$2s^2$ $2p^6$	8 (2+6)
M	3	s p d	0 1 2	3	0 -1; 0; +1 -2; -1; 0; +1; +2	1 3 5	$3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$	18 (2+6+10)
N	4	s p d f	0 1 2 3	4	0 -1; 0; +1 -2; -1; 0; +1; +2 -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	1 3 5 7	$4s^2$ $4p^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$	32 (2+6+10+14)

1.3. Многоэлектронные атомы

Заполнение ЭО в атомах элементов происходит в соответствии с принципом Паули, принципом наименьшей энергии, правилом Хунда.

Принцип Паули сформулирован в 1924 г. (Германия): *в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел.*

Так как ЭО характеризуется тремя квантовыми числами n , l , m_l , то на орбитали могут находиться только два электрона с антипараллельными спинами (различающиеся значениями спинового квантового числа). Если ЭО изобразить в виде квантовой ячейки, а электроны в виде стрелок, то получим



Согласно принципу Паули, максимальное число электронов на подуровне $2(2l + 1)$: **s** – $2\bar{e}$; **p** – $6\bar{e}$; **d** – $10\bar{e}$; **f** – $14\bar{e}$, а на уровне – $2n^2$.

Принцип наименьшей энергии

Заполнение подуровней в многоэлектронном атоме происходит в порядке последовательного увеличения их энергии, что соответствует наименьшей энергии электрона и атома в целом.

Детализирует принцип наименьшей энергии правило Клечковского, 1951 г. (Россия): *заполнение подуровней происходит в порядке последовательного увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$), в случае равенства этих сумм сначала заполняется подуровень с меньшим n и большим l .*

То есть энергетические подуровни атомов элементов в периодической системе заполняются в следующей последовательности (цифра – значение n , буква – значение l):

1s 2s2p 3s3p 4s3d4p 5s4d5p 6s4f5d6p 7s5f6d.

Проверим порядок заполнения подуровней **4s** и **3d** на соответствие правилу Клечковского:

$$\begin{array}{ll} \mathbf{4s}\text{-подуровень} & \mathbf{3d}\text{-подуровень} \\ (n + l) = 4 + 0 = 4 & < & (n + l) = 3 + 2 = 5. \end{array}$$

Следовательно, сначала заполняется **4s**-подуровень, а затем – **3d**.

Правило Хунда

Правило Хунда, 1927 г. (Германия): *в пределах подуровня электроны стремятся занять максимальное число орбиталей, т. е. располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным.*

Схематически распределение электронов по ЭО p-подуровня будет следующим:



$$\Sigma m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2}.$$

2. Периодический закон

2.1. Структура периодической системы

Результатом многовековой научной работы ученых разных стран явилось открытие в марте 1869 года русским химиком Д.И. Менделеевым периодического закона.

Современная формулировка периодического закона

Свойства химических элементов, а также форма и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер атомов химических элементов.

В качестве математического выражения периодического закона сам Менделеев предложил *систему химических элементов*. Существует много вариантов изображения периодической системы. Остановимся кратко на рассмотрении популярной в нашей стране короткой формы периодической системы.

Основным принципом построения периодической системы является разделение всех химических элементов на группы и периоды. Она состоит из 8 групп и 7 периодов.

Период – это горизонтальный ряд элементов, в атомах которых происходит заполнение одинакового числа электронных слоев, начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся инертным газом. Особый случай составляет первый период. При этом номер периода совпадает со значением **главного квантового числа n** внешнего энергетического уровня. Первый, второй и третий периоды называют **малыми**, а остальные – **большими**. Большие периоды подразделяются на ряды, а малые – совпадают с соответствующими рядами.

Группой называют вертикальный ряд элементов, имеющих одинаковое число валентных электронов.

Каждая группа подразделяется на подгруппы – главную и побочную. **Главные подгруппы** составляют элементы малых периодов и четных рядов больших периодов, а **побочные подгруппы** – элементы нечетных рядов больших периодов. Главные подгруппы обозначаются буквой А (IA, IIA, IIIA...), а побочные – буквой В (IIB, VIB...).

2.2. Электронные формулы

Строение электронных оболочек атомов тесно связано с периодической системой Д.И. Менделеева. **Номер периода определяет количество энергетических уровней**: электронная оболочка атомов элементов 2-го периода имеет два энергетических уровня, 3-го периода – три, 4-го периода – четыре и т. д. **Всего 7 энергетических уровней и соответственно 7 периодов**. Длина периодов определяется **максимальной емкостью подуровней**. В 1-м периоде (1s) – 2 элемента; во 2-м (2s2p) и 3-м (3s3p) – 8 элементов; в 4-м (4s3d4p) и 5-м (5s4d5p) – 18 элементов; в 6-м (6s4f5d6p) – 32 элемента; **7-й период не завершен**.

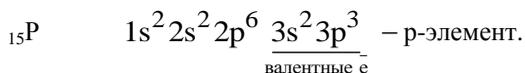
В зависимости от того, на какой энергетический подуровень в атоме поступает последний электрон, элементы делятся на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы.

При этом *s*-элементы составляют I и II главные подгруппы периодической системы (а также H и He); *p*-элементы – III, IV, V, VI, VII, VIII главные подгруппы; *d*-элементы – побочные подгруппы периодической системы; а *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды) вынесены за ее пределы.

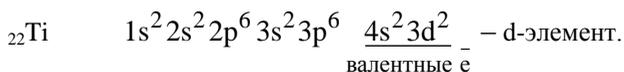
У *s*-элементов валентными являются *s*-электроны *внешнего слоя*, у *p*-элементов – *s*- и *p*-электроны *внешнего слоя*, а у *d*-элементов – *s*-электроны *внешнего слоя* и *d*-электроны *предвнешнего слоя*.

На основании изложенного можно представить распределение электронов по уровням и подуровням в атомах любых элементов. Для изображения атомных электронных структур обычно используют *электронные формулы*.

Для их составления следует знать положение элемента в периодической системе (порядковый номер, номер периода, группу и подгруппу). Например, электронная формула атома *фосфора* будет составлять следующим образом: фосфор имеет порядковый номер 15, находится в 3-м периоде и VA подгруппе, т. е. 15 электронов фосфора располагаются на трех энергетических уровнях, фосфор является *p*-элементом и имеет пять электронов на внешнем уровне. Его электронная формула:

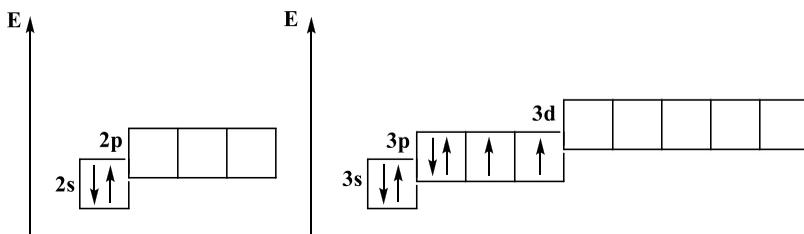
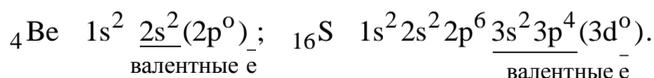


Для атома *титана*: порядковый номер 22, 4-й период, IVB подгруппа, т. е. 22 электрона располагаются на четырех энергетических уровнях, Ti – *d*-элемент, имеет четыре валентных электрона. Электронная формула атома титана:



Электронно-графические формулы

Электронно-графические формулы составляются только для валентного уровня в соответствии с принципами Паули и наименьшей энергии, а также с правилом Хунда. При этом орбитали условно изображаются в виде квантовых ячеек (квадратов), а электроны в виде стрелок, имеющих взаимно противоположные направления. Например, электронные и электронно-графические формулы бериллия и серы имеют вид:



2.3. Свойства химических элементов и периодический закон

Причиной периодического изменения свойств химических элементов является периодическая повторяемость валентных электронных структур атомов элементов на различных энергетических уровнях. Например, все атомы элементов IA подгруппы H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr имеют на внешнем энергетическом уровне по одному s-электрону (ns^1), атомы элементов IIА подгруппы – по два s-электрона (ns^2), VIIА подгруппы – по два s-электрона и по пять p-электронов ($ns^2 np^5$) и т. д.

Важнейшими периодически изменяющимися свойствами свободных атомов являются *радиусы атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.* Также периодически изменяются *степени окисления, металлические и неметаллические свойства элементов, кислотно-*

основные и окислительно-восстановительные свойства их соединений.

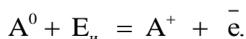
Радиусы атомов

Изолированный атом не имеет строго определенного размера из-за волновых свойств электронов. Для приближенной оценки размеров атомов используют так называемые **эффективные радиусы, $r_{эфф}$** . Это радиусы, которые имеют атомы, входят в состав простых веществ.

Эффективные атомные радиусы элементов в периодах уменьшаются от щелочного металла к инертному газу. В главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента эффективные радиусы заметно увеличиваются.

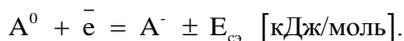
Химическая природа элемента обуславливается способностью его атома **терять** (металлические свойства) или **приобретать электроны** (неметаллические свойства). Эта способность может быть количественно оценена энергией ионизации атома и его сродством к электрону.

Энергия ионизации $E_{и}$ – это энергия, необходимая для отрыва одного электрона от нейтрального атома в основном состоянии:



Эту энергию обычно относят к одному моль атомов и выражают в кДж/моль.

Сродство к электрону $E_{сэ}$ – это энергетический эффект процесса присоединения электрона к нейтральному атому с превращением его в отрицательно заряженный ион:



Наиболее полную характеристику химически связанных атомов дает величина, называемая **электроотрицательностью (ЭО)**. *ЭО – это свойство связанного атома оттягивать на себя общую электронную плотность.* Согласно Полингу, ЭО может

быть выражена как полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = \frac{E_{\text{и}} + E_{\text{ср}}}{2}.$$

На практике обычно пользуются относительной шкалой электроотрицательностей (ОЭО). Чем больше эта величина, тем в большей степени элемент проявляет неметаллические свойства. Наибольшей ОЭО обладает фтор (4,0), наименьшей – Cs, Fr (0,7). Значение ОЭО металлов $\approx 1,8$ и меньше.

В пределах главных подгрупп сверху вниз энергия ионизации, сродство к электрону и ОЭО уменьшаются. Следовательно, в главных подгруппах с ростом заряда ядра увеличиваются металлические свойства элементов, основные свойства оксидов и гидроксидов, восстановительные свойства соответствующих соединений.

В периодах слева направо энергия ионизации, сродство к электрону и ОЭО увеличиваются. Это свидетельствует о постепенном (с ростом заряда ядра) уменьшении металлических и нарастании неметаллических свойств.

Самый активный неметалл фтор (VIIA подгруппа) является наиболее сильным окислителем, самые активные металлы Rb, Cs, Fr – наиболее сильными восстановителями, а их гидроксиды – сильными основаниями.

Номер группы, в которой находится элемент, *равен высшей (положительной) степени окисления его атома.* Такая степень окисления может проявляться не у всех элементов данной группы (кислород, фтор). Для некоторых элементов (Cu, Ag, Au) известны соединения, где они проявляют степень окисления большую, чем номер группы.

Для неметаллов низшая (отрицательная) степень окисления соответствует числу электронов, которые атому необходимо присоединить для образования устойчивой восьмизлектронной конфигурации. Так, для р-элементов – неметал-

лов VII, VI, V и IV групп – она равна соответственно: -1 , -2 , -3 , -4 .

Форму и свойства соединений, образуемых данным элементом, определяет **степень окисления** его атомов. Так, например, формулы селеноводорода H_2Se и теллуридоводорода H_2Te аналогичны известной формуле сероводорода H_2S . Свойства оксидов и гидроксидов зависят от степени окисления образующих их элементов.

Если данный элемент проявляет переменную степень окисления (d-элементы 4-го периода высших групп) **и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных через амфотерные к кислотным.** Например, хром в степени окисления $+2$ образует основные оксид и гидроксид – CrO , $Cr(OH)_2$, в степени окисления $+3$ – амфотерные Cr_2O_3 , $Cr(OH)_3$, а в степени окисления $+6$ – кислотные CrO_3 , H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$.

В подгруппах s- и p-элементов при переходе сверху вниз основные свойства гидроксидов увеличиваются, а кислотные уменьшаются. Например, основание $Ba(OH)_2$ более сильное, чем $Mg(OH)_2$, а кислота H_2SO_3 более сильная, чем H_2SeO_3 .

2.4. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Какие квантовые числа характеризуют состояние электрона в многоэлектронном атоме? Какие значения они могут принимать? Приведите возможные значения квантовых чисел l , m_l , m_s при главном квантовом числе $n = 3$.

Решение:

Состояние электрона в атоме можно описать с помощью набора квантовых чисел n , l , m_l , m_s (табл. 2).

Для главного квантового числа $n = 3$ (табл. 3) орбитальное квантовое число l принимает значения от нуля до $(n - 1)$, т. е. 0, 1, 2. Магнитное квантовое число m_l для каждого подуровня принимает значения от -1 , проходя через нуль, до $+1$. Значения спинового квантового числа m_s составляют $+1/2$ и $-1/2$.

Таблица 2

Характеристика квантовых чисел

№ п/п	Квантовое число	Что определяет	Возможные значения	Обозначение в электронной формуле
1	Главное, n	Энергию электрона, размеры орбитали	Натуральный ряд чисел 1, 2, 3... и т. д.	1, 2, 3, 4...
2	Орбитальное, l	Пространственную форму орбитали (сфера, гантель и т. д.)	Целые числа от 0 до $(n-1)$	s, p, d, f ... 0, 1, 2, 3...
3	Магнитное, m_l	Ориентацию орбитали в пространстве	Целые числа $-1...0...+1$	1s, 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z
4	Спиновое, m_s	Внутренний момент количества движения электрона	Два значения $+1/2$ и $-1/2$	↑↓

Таблица 3

Возможные значения всех квантовых чисел при $n = 3$

Главное квантовое число, n	3								
Орбитальное квантовое число, l	0(s)	1(p)			2(d)				
Магнитное квантовое число, m_l	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2

Спиновое квантовое число, m_s	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2
	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2

Пример 2. Сформулируйте принцип наименьшей энергии и правило В.М. Клечковского. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: 5s или 4d; 4f или 5d ?

Решение:

Принцип наименьшей энергии заключается в том, что последовательность размещения электронов по уровням и подуровням атома должна соответствовать наименьшей энергии электрона и атома в целом.

Порядок заполнения электронами атомных орбиталей (АО) определяется правилом В.М. Клечковского, которое учитывает зависимость энергии орбитали от значений главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел (табл. 4). Согласно этим правилам, АО заполняются электронами в порядке последовательного увеличения суммы $n + l$, а при одинаковых значениях этой суммы – в порядке увеличения n или уменьшения l .

Таблица 4

Порядок заполнения электронами атомных орбиталей

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

n	5	6	4	5	6	7	5	6
l	1	0	3	2	1	0	3	2
$n + l$	6	6	7	7	7	7	8	8
Орби- таль	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d

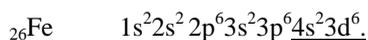
Подуровню 5s отвечает сумма $n + l$, равная $5 + 0 = 5$, а подуровню 4d – равная $4 + 2 = 6$. Поэтому в соответствии с правилом Клечковского раньше заполняется 5s-орбиталь. То есть последовательность заполнения орбиталей: ... 5s → 4d ... Подуровню 4f отвечает сумма $n + l$, равная $4 + 3 = 7$. Такой же суммой $n + l$ характеризуется подуровень 5d ($2 + 5 = 7$). Состоянию 4f отвечает меньшее значение n ($n = 4$), чем состоянию 5d ($n = 5$), поэтому 4f-орбиталь будет заполняться раньше, чем 5d (правило Клечковского). Последовательность заполнения электронами орбиталей: ... 4f → 5d

Пример 3. Сколько протонов и нейтронов содержат ядра атомов изотопов железа ^{56}Fe и ^{57}Fe ? Составьте электронную формулу атома железа. Подчеркните валентные электроны.

Решение:

Заряд ядра атома химического элемента определяется количеством протонов в ядре (порядковый номер элемента в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева). Следовательно, в ядрах атомов изотопов железа находится по 26 протонов. Число нейтронов равно разности между массовым числом (индекс вверху слева символа) и количеством протонов. Это значит, что в ядрах атомов изотопа ^{56}Fe находится 30 нейтронов ($56 - 26 = 30$), а в ядрах атомов изотопа ^{57}Fe – 31 нейтрон ($57 - 26 = 31$).

Электронные формулы отражают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням. При этом каждый электрон занимает тот энергетический подуровень, которому соответствует наименьшая энергия электрона и атома в целом. Элемент с порядковым номером 26, согласно принципу наименьшей энергии и принципу Паули, имеет следующую электронную формулу:



Последний, 26-й, электрон атома железа занимает d -орбиталь, следовательно, железо относится к ***d-элементам***. Валентные электроны – $4s^2 3d^6$, т. е. s -электроны внешнего слоя и d -электроны предвнешнего слоя.

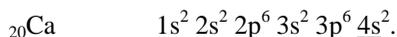
Пример 4. Составьте электронные формулы атомов кальция и титана. Определите их валентные электроны.

Решение:

Кальций и титан – элементы 4-го периода, их атомы имеют четыре электронных слоя, причем четвертый является внешним.

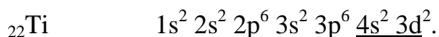
Кальций ($Z = 20$) – элемент ПА подгруппы, следовательно, на его внешний $4s$ -подуровень поступают два электрона, а предвнешние уровни и подуровни максимально заполнены в соответствии с принципом наименьшей энергии и принципом Паули.

Электронная формула кальция:



Валентные электроны – $4s^2$, т. е. кальций относится к ***s-элементам***.

После заполнения $4s$ -подуровня электроны поступают на $3d$ -подуровень (принцип наименьшей энергии), поэтому электронная формула титана, порядковый номер которого 22 (IVB подгруппа), будет иметь вид:

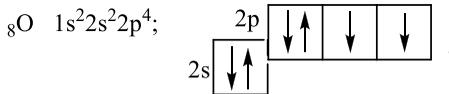


Последний, 22-й, электрон занимает d -орбиталь, следовательно, титан относится к ***d-элементам***. Валентные электроны – $4s^2 3d^2$, т. е. s -электроны внешнего слоя и d -электроны предвнешнего слоя.

Пример 5. Объясните с точки зрения строения атома, почему сера имеет валентность, равную шести, а для кислорода такое состояние невозможно? Ответ мотивируйте электронно-графическими формулами атомов кислорода и серы.

Решение:

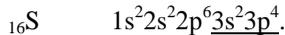
Способность образования того или иного числа ковалентных связей у атомов различных элементов ограничивается получением максимального числа неспаренных валентных электронов. Кислород, являясь **элементом второго периода**, имеет следующие электронную и электронно-графическую формулы:



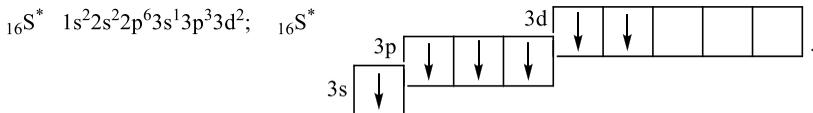
Наличие двух неспаренных электронов определяет постоянную валентность кислорода, равную двум.

Поскольку сера – **элемент третьего периода**, в пределах ее валентного уровня наряду со спаренными s- и p-электронами имеются вакантные 3d-АО. Это обуславливает возможность существования «возбужденного» состояния атома серы с наличием шести неспаренных электронов.

Электронная формула атома серы в основном состоянии



В возбужденном состоянии атом серы имеет следующие электронную и электронно-графическую формулы:



Пример 6. Исходя из положения калия, рубидия, брома, селена и азота в периодической системе, составьте формулы следующих соединений: бромида калия, селенида рубидия, нитрида кальция.

Решение:

Перечисленные вещества представляют собой соединения типичных металлов (K, Rb, Ca) с типичными неметаллами (Br,

Se, N) в низших отрицательных степенях окисления. Калий и рубидий (элементы IA-подгруппы) проявляют в этих соединениях степень окисления, равную +1, а кальций (элемент IIА-подгруппы) – равную +2.

Низшие степени окисления Br, Se, N, находящихся соответственно в VIIA, VIA и VA подгруппах, равны: –1 (у брома), –2 (у селена) и –3 (у азота).

Исходя из того, что все молекулы электронейтральны (сумма положительных и отрицательных степеней окисления равна нулю), составляем соответствующие формулы: бромид калия – $K\overset{+1}{Br}^{\overset{-1}{}}$, селенид рубидия – $Rb\overset{+1}{_2}Se^{\overset{-2}{}}$, нитрид кальция – $Ca\overset{+2}{_3}N\overset{-3}{_2}$.

Пример 7. Какой из элементов – бериллий или кальций – обладает более выраженными металлическими свойствами?

Решение:

Атомы бериллия и кальция имеют следующие электронные формулы:



Химическая природа металлических элементов обуславливается способностью атомов достаточно легко терять электроны и проявлять восстановительные свойства, что находит отражение в такой энергетической характеристике, как *энергия ионизации*.

Энергия ионизации ($E_{и}$) – это энергия, которая затрачивается для отрыва одного электрона от нейтрального атома в основном состоянии. *В главных подгруппах периодической системы химических элементов с ростом порядкового номера элемента и эффективных радиусов атомов энергия ионизации уменьшается.* Это соответствует усилению металлических свойств химических элементов в подгруппе: $E_{и}(Ca) = 589,53$ кДж/моль; $E_{и}(Be) = 900,41$ кДж/моль.

Следовательно, элемент кальций обладает более выраженными металлическими свойствами, чем бериллий.

Пример 8. Определите положение в периодической системе химических элементов, атомы которых имеют следующие валентные электроны: а) $\dots 3s^2 3p^1$; б) $\dots 4s^2 3d^5$. Укажите их порядковые номера. Какова их высшая степень окисления? Составьте формулы отвечающих им оксидов.

Решение:

Число энергетических уровней в атоме равно номеру периода, в котором находится данный элемент.

а) Электроны атома первого химического элемента расположены на трех энергетических уровнях, следовательно, он находится *в третьем периоде*. Общее число валентных электронов равно трем, последний электрон поступает на р-подуровень, следовательно, этот элемент расположен *в IIIA подгруппе* и его порядковый номер 13. Это алюминий, ${}_{13}\text{Al}$. Степень окисления алюминия равна +3. Молекулярная формула оксида – Al_2O_3 .

б) Электроны атома второго химического элемента расположены на четырех энергетических уровнях, следовательно, он находится *в четвертом периоде*. Общее число валентных электронов равно семи. Последний электрон расположен на d-подуровне, т. е. этот элемент является d-элементом. Поэтому он принадлежит *к VIII подгруппе* и имеет порядковый номер 25. Это марганец, ${}_{25}\text{Mn}$.

Высшая степень окисления марганца равна +7 (численно равна номеру группы). Формула оксида, отвечающая этой степени окисления, – Mn_2O_7 .

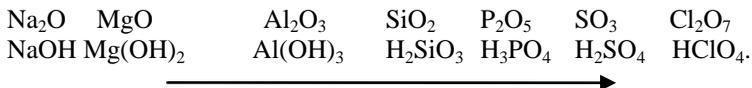
Пример 9. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов 3-го периода, отвечающих их высшим степеням окисления. Как изменится их химический характер при переходе от натрия к хлору?

Решение:

Номер группы, в которой находится химический элемент, равен высшей степени окисления его атома, которая определяет форму и свойства образуемых этим элементом оксида и гидроксида. Соответственно натрий (IA подгруппа) проявляет степень

окисления +1, магний (IIA подгруппа) +2, алюминий (IIIA подгруппа) +3, кремний (IVA подгруппа) +4, фосфор (VA подгруппа) +5, сера (VIA подгруппа) +6, хлор (VIIA подгруппа) +7.

Составляем молекулярные формулы оксидов и гидроксидов этих элементов в высших степенях окисления:



В третьем периоде при переходе от щелочного металла к галогену свойства изменяются от ярко выраженных металлических к неметаллическим у хлора (типичный неметалл). Это соответствует изменению свойств оксидов и гидроксидов от основных – Na_2O , NaOH , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ через амфотерные – Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ к кислотным, которые наиболее выражены у Cl_2O_7 и HClO_4 .

2.5. Вопросы для самоконтроля

1. Какое строение имеет атом элемента?
2. Из каких элементарных частиц состоит ядро атома элемента?
3. Какие разновидности атомов химического элемента называют изотопами? Приведите примеры.
4. В чем выражается корпускулярно-волновая двойственность электрона?
5. Определите понятие «электронная орбиталь».
6. Какие квантовые числа определяют состояние электрона в многоэлектронном атоме? Охарактеризуйте каждое из четырех квантовых чисел.
7. В чем состоит принцип Паули, правило Хунда, принцип наименьшей энергии, правило В.М. Клечковского?
8. Какие электроны являются валентными у s-, p- и d-элементов?
9. Что такое электронно-графические формулы?
10. Приведите современную формулировку периодического закона Д.И. Менделеева.

11. Какова структура периодической системы Д.И. Менделеева?

12. По какому признаку группы делятся на главные и побочные?

13. В чем различие малых и больших периодов?

14. Что характеризуют понятия «энергия ионизации», «средство к электрону», «электроотрицательность»? Каков характер их изменения в периодах, группах?

15. Как изменяются металлические и неметаллические свойства элементов с увеличением их порядкового номера в периодах и группах?

16. Каков характер изменения основных и кислотных свойств оксидов и гидроксидов элементов в периодах и главных подгруппах периодической системы?

2.6. Тесты для самоконтроля по темам «Строение атома» и «Периодический закон»

1. Число протонов и нейтронов в ядре атома элемента изотопа ^{32}P

- 1) 16 и 16; 2) 15 и 17; 3) 17 и 15; 4) 14 и 18.

2. Орбитальное квантовое число характеризует

- 1) общую энергию электрона на уровне;
2) форму электронной орбитали;
3) ориентацию ЭО в пространстве;
4) не знаю.

3. В соответствии с правилом Клечковского после 4s-подуровня заполняется электронами:

- 1) 4p; 2) 3d; 3) 4f; 4) 4d.

4. Число валентных электронов у атома элемента с электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

- 1) 5; 2) 1; 3) 6; 4) 3.

5. Порядковый номер элемента, имеющего валентные электроны $3s^2 3p^5$, равен

- 1) 9; 2) 17; 3) 25; 4) 16.

6. Частицы, обладающие одинаковым строением внешнего энергетического уровня, расположены в ряду

- 1) Ne, Cl⁻, Ca²⁺; 3) Ar, Cl⁻, Ca²⁺;
 2) Ne, S²⁻, Al³⁺; 4) O²⁻, Mg²⁺, Ar.

7. Наибольшей электроотрицательностью обладает атом элемента

- 1) Be; 2) B; 3) N; 4) F.

8. Число неспаренных электронов в ионе Co³⁺ в основном состоянии

- 1) 2; 2) 3; 3) 4; 4) 6.

9. Формула высшего оксида элемента, электронная формула которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, имеет вид

- 1) RO; 2) R₂O₅; 3) RO₂; 4) RO₃.

10. Из гидроксидов Ba(OH)₂, Be(OH)₂, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂ более сильным основанием является

- 1) Sr(OH)₂; 2) Be(OH)₂; 3) Ba(OH)₂; 4) Mg(OH)₂.

3. Химическая связь и строение молекулярных частиц

Теоретическая часть

При взаимодействии атомных частиц большинства химических элементов с атомами других химических элементов между ними возникает *химическая связь*, приводящая к образованию многоатомной системы – *молекулы, молекулярного иона, кристалла*.

Причина возникновения химической связи обусловлена тем, что образование многоатомной системы сопровождается выигрышем в энергии (уменьшением общей энергии системы).

В зависимости от распределения электронной плотности между атомами в веществах различают основные виды связи – **ковалентную, ионную и металлическую.**

3.1. Ковалентная связь

Для описания и расчета параметров ковалентной связи широко используется метод валентных связей (локализованных электронных пар) (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

3.1.1. Основные положения метода валентных связей

Основные положения *метода валентных связей* базируются на квантово-механической теории строения атома. С точки зрения этого метода:

1. В образовании связи участвуют только **валентные электроны.**

2. Ковалентная связь образуется **двумя валентными электронами различных атомов с антипараллельными спинами.** При этом происходит *перекрывание электронных орбиталей, и между атомами появляется область с повышенной электронной плотностью, обуславливающая связь между ядрами атомов.* Таким образом, в основе МВС лежит образование двухэлектронной, двухцентровой связи.

3. Химическая связь осуществляется в том направлении, в котором обеспечивается наибольшее перекрывание валентных атомных орбиталей.

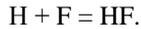
4. Из нескольких связей данного атома **наиболее прочной будет связь,** которая получилась в результате **наибольшего перекрывания валентных атомных орбиталей.**

5. При образовании молекул электронная структура (кроме внешней электронной оболочки) и химическая индивидуальность каждого атома в основном сохраняются.

Известны два механизма образования ковалентной связи: **обменный и донорно-акцепторный.**

Обменный механизм объясняет образование ковалентной химической связи участием в ней двух электронов с антипараллельными спинами (по одному от каждого атома). Рассмотрим обменный механизм на примере молекулы HF. Обычно это делают следующим образом.

1. Приводим схему образования молекулы:



2. Записываем электронные формулы, представляющие электронную структуру атомов, участвующих в образовании молекулы:



3. Записываем электронно-графические формулы валентного слоя этих атомов и указываем на образование общей электронной пары волнистой линией (рис. 2).

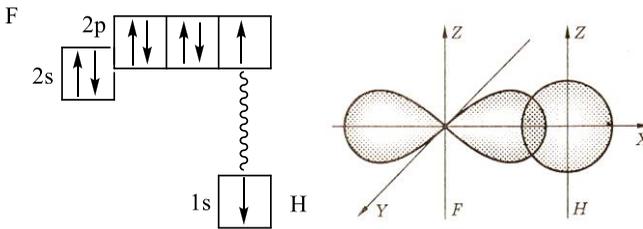


Рис. 2. Схема образования связи в молекуле HF

4. Приводим пространственную схему образования связей в молекуле HF (см. рис. 2). Из рис. 2 видно, что электронные орбитали, участвующие в образовании связи, **перекрываются по линии, соединяющей центры атомов.** Такую связь называют **сигма-связью** и обозначают буквой σ .

σ -связь:

– самая прочная из ковалентных связей;

- ковалентная связь, способная к самостоятельному существованию в соединениях с одинарными связями;
- образуется при перекрывании валентных орбиталей s-s, s-p_x, p_x-p_x и т. д.

В молекуле O₂ связь образуется также по обменному механизму за счет неспаренных p-электронов (рис. 3).

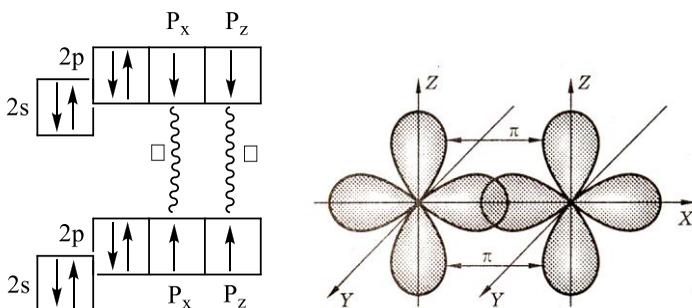


Рис. 3. Схема образования связей в молекуле O₂

Орбитали p_x перекрываются вдоль линии, связывающей центры атомов, и образуют σ-связь. Вторая связь образуется при перекрывании p_z-орбиталей. **В результате появляются две области с повышенной электронной плотностью, лежащие выше и ниже линии, соединяющей центры атомов.** Такая связь называется **пи-связью** и обозначается π.

π-связь:

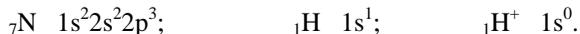
- менее прочная связь, чем сигма;
- реализуется только в соединениях с кратными связями (двойными, тройными);
- образуется при перекрывании валентных орбиталей p_y-p_y, p_z-p_z и т. д.

Донорно-акцепторный механизм предполагает образование ковалентной химической связи **за счет неподделенной пары электронов** (не участвующей ранее в образовании связи) **одного из связывающихся атомов (донора) и вакантной орбитали другого атома (акцептора)**. В качестве примера рассмот-

рим ион NH_4^+ . Будем придерживаться в рассуждениях последовательности, принятой для первого механизма.

Схема образования иона $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$.

Электронные формулы атомов азота, водорода и иона водорода:



Молекула аммиака образуется по обменному механизму (рис. 4).

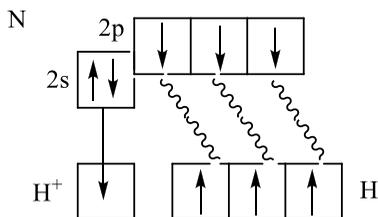


Рис. 4. Схема образования связей в ионе NH_4^+

*При сближении молекулы аммиака и иона водорода неподделенная пара электронов атома азота занимает вакантную орбиталь иона водорода. Это приводит к возникновению общей электронной пары и, следовательно, к образованию ковалентной химической связи между ними по донорно-акцепторному механизму. Образование такой общей электронной пары на схеме условимся показывать стрелкой, направленной от атома, предоставляющего неподделенную пару электронов, к атому, предоставляющему свободную орбиталь. Первый атом называют *донором*, второй – *акцептором*. Следует иметь в виду, что все связи атома азота в данном соединении равноценны независимо от механизма их образования.*

3.1.2. Основные параметры молекулы

Химическая связь характеризуется рядом параметров. Чаще всего говорят об ее *энергии* и *длине*. Если молекула со-

стоит из трех и более атомов, то к перечисленным параметрам добавляют еще один – **валентные углы**.

Энергия связи – это энергия, которую необходимо затратить для ее разрыва.

При этом молекула должна находиться в основном состоянии и при 0 К. Эта величина определяет прочность связи и измеряется в кДж/моль. Величина энергии химических связей в большинстве соединений колеблется в пределах 100–1000 кДж/моль.

Длина связи – среднее расстояние между ядрами химически связанных атомов, измеренное в нм.

На длину связи влияет ее кратность, которая определяется числом электронных пар, связывающих два атома. **С увеличением кратности связи ее энергия увеличивается, а межъядерные расстояния уменьшаются**. Так, длина связи

$$\overset{\sigma}{\text{C}}-\overset{\sigma}{\text{C}} \text{ равна } 0,154 \text{ нм}, \quad \overset{\pi}{\text{C}}=\overset{\sigma}{\text{C}} - 0,135 \text{ нм}, \quad \text{а } \overset{2\pi}{\text{C}}\equiv\overset{\sigma}{\text{C}} - 0,121 \text{ нм}.$$

Валентные углы – это углы между прямыми линиями, соединяющими ядра атомов в молекуле.

Простые двухатомные молекулы всегда имеют линейную структуру. Трехатомные и более сложные молекулы могут обладать **различными пространственными конфигурациями**. Например, в молекуле воды $\angle\text{НОН}$ равен $104,5^\circ$, а в молекуле сероводорода $\angle\text{НСН}$ составляет 92° .

Указанные параметры молекул веществ, как правило, можно найти в справочнике.

3.1.3. Свойства ковалентной связи

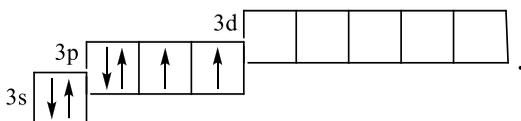
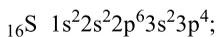
Ковалентная связь обладает рядом свойств. К их числу относятся насыщаемость и направленность.

Насыщаемость – характерное свойство ковалентной связи, определяющее состав молекулярных химических соединений. Насыщаемость ковалентной связи **объясняется способностью атома химического элемента образовывать ограниченное число связей**, определяемое общим числом неспаренных электронов, имеющих в атоме и образующихся при его после-

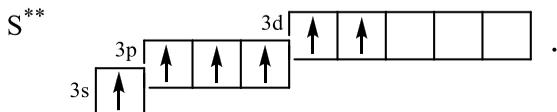
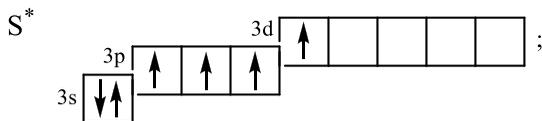
довательном возбуждении. Следует помнить, что **возбужденное состояние** возможно только в атомах тех химических элементов, у которых **в пределах валентного уровня одновременно имеются спаренные электроны и свободные орбитали**.

У большинства элементов число неспаренных валентных электронов (спин-валентность) может изменяться от того, находится атом в основном или возбужденном состоянии.

Например, атом серы в основном состоянии имеет следующие электронную и электронно-графическую формулы с двумя неспаренными электронами:



Поскольку сера – элемент 3-го периода, в пределах ее валентного уровня наряду со спаренными s- и p-электронами имеются вакантные 3d-ЭО (электронные орбитали). Это обуславливает возможность существования двух «возбужденных» состояний атома серы с наличием четырех (S^*) и шести (S^{**}) неспаренных электронов:



Направленность – свойство ковалентной связи, определяющее геометрическую структуру молекулы. Поскольку валентные электронные орбитали имеют различную форму и ориентацию в пространстве, их перекрывания, приводящие к обра-

зованию ковалентных связей (минимум энергии системы), могут происходить по определенным направлениям и определенным способом.

По способу перекрывания электронных орбиталей различают σ - и π -связи (см. рис. 3). Если перекрывание валентных ЭО происходит вдоль линии, связывающей ядра взаимодействующих атомов, то образуется σ -связь. В случае перекрывания валентных ЭО выше и ниже линии, связывающей ядерные центры, – π -связь. ***Поскольку только σ -связи способны к самостоятельному существованию, их пространственное расположение и определяет пространственную конфигурацию молекул.***

С направленностью связей тесно связан вопрос о гибридизации орбиталей.

Гибридизация атомных орбиталей

Атомы большинства химических элементов образуют ковалентные связи ***за счет валентных электронных орбиталей разной формы, разной энергии и ориентации в пространстве.*** А связи, образованные с их участием, оказываются ***равноценными***. Для устранения этого противоречия в рамках МВС была предложена ***теория гибридизации.*** ***Гибридизация – это выравнивание валентных электронных орбиталей центрального атома по форме и по энергии.*** При этом из орбиталей разной формы и энергии образуется такое же число ***гибридных орбиталей одинаковой формы и одинаковой энергии.*** Гибридные атомные орбитали имеют форму несимметричной объемной восьмерки.

Гибридизация происходит за счет ***выигрыша в энергии при образовании гибридными орбиталями σ -связей и более симметричного распределения электронной плотности в молекуле.***

В зависимости от вида и числа валентных атомных орбиталей, участвующих в гибридизации, различают несколько основных типов гибридизации. Каждому типу гибридизации соответствует определенная структура гибридных атомных орбиталей и молекул.

Если гибридные орбитали образуются в результате взаимодействия s - и одной p -электронных орбиталей, то говорят об **sp -гибридизации**. Две гибридные sp -орбитали располагаются в поле ядра атома так, чтобы взаимодействие между ними было минимальным, т. е. под углом 180° (рис. 5а). Молекулы, в составе которых находятся центральные атомы с sp -гибридными орбиталями, имеют **линейную структуру** (BeH_2 , BeF_2 , BeCl_2 , MgF_2 , MgBr_2 , CO_2 и др.).

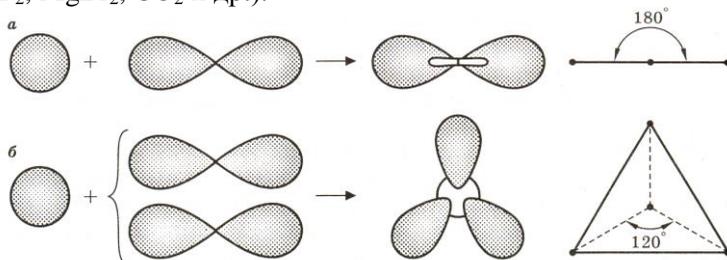


Рис. 5. sp - и sp^2 -гибридизация атомных орбиталей

При взаимодействии одной s - и двух p -орбиталей имеет место **sp^2 -гибридизация**. Образующиеся три гибридные sp^2 -орбитали располагаются в одной плоскости, угол между ними равен 120° (рис. 5б). Такой тип гибридизации имеет место в молекулах **треугольной формы** BF_3 , AlCl_3 , AlH_3 , BCl_3 , SO_3 и др.

sp^3 -гибридизация возникает при взаимодействии одной s - и трех p -орбиталей. Примером являются молекулы CH_4 , CCl_4 , CF_4 , SiH_4 , SiCl_4 и др., имеющие **форму тетраэдра** (рис. 6).

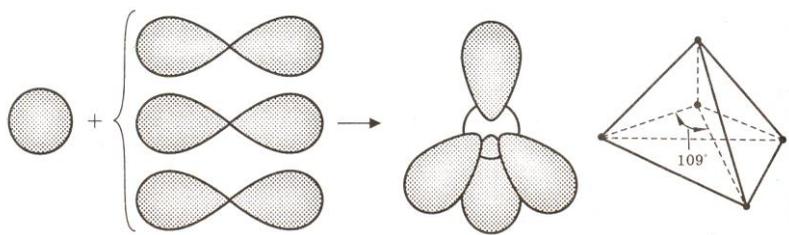


Рис. 6. sp^3 -гибридизация атомных орбиталей

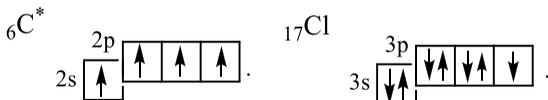
В гибридизации могут участвовать и d-орбитали. В этом случае имеют место более сложные типы гибридизации, связанные с взаимодействием валентных s-, p-, d-орбиталей центрального атома. Наиболее часто встречаются sp^3d^2 - (d^2sp^3 -) и sp^3d -гибридизации. В первом случае пространственная конфигурация гибридных валентных орбиталей центральных атомов *октаэдрическая* (SF_6), во втором – *бипирамидальная* (PF_5 , PCl_5 , PBr_5 и др.).

Для установления геометрической структуры молекул по типу гибридизации орбиталей центрального атома действуем следующим образом.

1. Приводим схему образования молекулы.
2. Устанавливаем электронную конфигурацию центрального атома и связанных с ним частиц в основном состоянии.
3. Определяем электронную конфигурацию валентного слоя центрального атома в возбужденном состоянии.
4. Приводим электронно-графические формулы валентного слоя центрального атома в возбужденном состоянии и связанных с ним частиц.
5. По числу частиц, с которыми связан центральный атом, устанавливаем число σ -связей и число гибридных орбиталей (оно равно числу σ -связей).
6. Находим тип гибридизации и направление гибридных орбиталей в пространстве.
7. Определяем число π -связей как разность между числом валентных электронов и числом σ -связей.
8. Приводим схему образования связей в молекуле.

Установим, используя приведенную схему, пространственную структуру молекул CCl_4 .

1. $C + 4Cl = CCl_4$.
2. ${}_6C \quad 1s^2 2s^2 2p^2 \quad {}_{17}Cl \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
3. ${}_6C^* \dots 2s^1 2p^3$.
- 4.



5. Атом углерода связан в молекуле CCl_4 с 4 атомами хлора. Значит, число σ -связей и число гибридных орбиталей равно четырем.

6. Тип гибридизации атома углерода sp^3 . Следовательно, гибридные орбитали имеют тетраэдрическое направление (см. рис. 6).

7. π -связей нет.

Полярность связей и молекул

В молекулах положительные заряды ядер скомпенсированы отрицательными зарядами электронов. Однако положительные и отрицательные заряды могут быть пространственно разделены. Предположим, что двухатомная молекула состоит из **атомов разных элементов** (HCl , CO и т. д.), обладающих разными значениями электроотрицательностей (ОЭО). В этом случае электроны смещены к атому с большей электроотрицательностью, центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, образуется **электрический диполь**. Это система из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов q , находящихся на расстоянии l , называемом длиной диполя. Длина диполя \vec{l} – векторная величина. Ее направление условно принято от отрицательного заряда к положительному. Такие молекулы называют **полярными молекулами, или диполями**.

Полярность молекулы тем больше, чем больше абсолютная величина заряда и длина диполя. Мерой полярности служит произведение $|q| \cdot \vec{l}$, называемое электрическим **моментом диполя**:

$$\vec{\mu} = |q| \cdot \vec{l}.$$

Единицей измерения $\vec{\mu}$ является Дебай (Д). $1\text{Д} = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

Если в молекуле электрический момент диполя связан с постоянным распределением зарядов (определяется природой атомов химических элементов), то такой **диполь называют постоянным**. Он является **мерой полярности ковалентной связи**.

В молекулах, состоящих из двух одинаковых атомов, обладающих одинаковыми значениями электроотрицательностей, $\vec{\mu} = 0$. Их называют **неполярными**. Если такая частица попадает в электрическое поле, то в ней под действием поля происходит **поляризация** – смещение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов. В частице возникает электрический момент диполя, называемый **наведенным диполем**, являющимся **мерой поляризуемости ковалентной связи**.

Дипольный момент двухатомной молекулы АВ можно отождествить с дипольным моментом ковалентной связи А-В в ней. Если общая электронная пара **смещена к одному из атомов**, то электрический момент диполя связи не равен нулю. Связь в этом случае называется **полярной ковалентной связью**. Если электронная пара **симметрично расположена** относительно атомов, то связь называется **неполярной**.

В многоатомной молекуле электрический момент диполя может быть представлен как векторная сумма электрических моментов диполей отдельных связей. Существование или отсутствие электрического момента диполя у молекулы связано с ее симметрией. Молекулы, имеющие **симметричное строение**, неполярны ($\vec{\mu} = 0$). К ним относятся двухатомные молекулы с одинаковыми атомами (H_2 , Cl_2 и др.), молекулы с полярными связями BeCl_2 , CO_2 , BF_3 , AlCl_3 , CH_4 , SF_6 и др.

Электрический момент диполя молекулы является важным молекулярным параметром. Значение величины $\vec{\mu}$ может указать на геометрическую структуру молекулы. Так, например, полярность молекулы воды указывает на ее угловую структуру, а отсутствие электрического момента диполя у молекулы CO_2 – на ее линейность.

3.1.4. Метод молекулярных орбиталей (ММО)

Метод валентных связей в большинстве случаев позволяет получать правдивую информацию о структуре и свойствах различных молекул и ионов. Однако имеется ряд экспериментальных фактов, которые не могут быть объяснены на основании этого ме-

тогда. Например, магнитные свойства ряда веществ (O_2 , B_2 и др.) и существование молекул с нечетным числом электронов (NO и др.).

Эти и другие факты способствовали созданию иного квантово-механического метода описания ковалентной химической связи – **метода молекулярных орбиталей (ММО)**. Основы ММО разработаны Робертом Маллиkenом и Фридрихом Хундом (1928–1930 гг.).

В методе МО подход к рассмотрению структуры молекулы близок к тому, которым мы пользовались при изучении строения атома. Метод основан на следующих положениях.

1. Молекула рассматривается как единая система ядер и электронов.

2. Молекула имеет орбитальное строение. Подобно тому как электроны в атомах располагаются на атомных орбиталях (АО), общие электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях (МО). Совокупность молекулярных орбиталей, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию молекулы.

3. Существует несколько приближенных методов расчета молекулярных орбиталей. Наиболее простой называется **методом линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)**. С точки зрения МО ЛКАО молекулярную орбиталь рассматривают как линейную комбинацию соответствующих валентных атомных орбиталей отдельных атомов, ядра которых входят в состав молекулы.

*В результате сложения АО образуется МО с повышенной межъядерной электронной плотностью (меньшей энергией). Такую орбиталь называют **связывающей**. В случае вычитания АО образуется МО с пониженной межъядерной электронной плотностью (большей энергией), называемая **разрыхляющей**. Сумма энергий образовавшихся МО в первом приближении равна сумме энергий АО, из которых они образовались. При комбинации N атомных орбиталей образуется N молекулярных орбиталей.*

4. Молекулярные орбитали по аналогии с атомными обозначаются греческими буквами σ , π , δ , φ . В соответствии с принципом Паули на молекулярной орбитали, как и на атомной,

также могут находиться *два электрона с антипараллельными спинами*.

5. Все имеющиеся в молекуле электроны распределяются по МО с соблюдением тех же принципов и правил, что и при заполнении электронами орбиталей в отдельных атомах (*принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда*). Электрон, находящийся на связывающей орбитали, увеличивает энергию связи, а электрон, находящийся на разрыхляющей орбитали, ее уменьшает.

6. Стабильность молекулы определяет ***порядок связи – полуразность числа связывающих и разрыхляющих валентных электронов***. Если он равен нулю, молекулярная частица не образуется. Порядок связи в ММО может принимать целые или дробные положительные значения.

Применение метода молекулярных орбиталей для описания строения молекул

Для описания строения молекул в ММО используют так называемые энергетические диаграммы, аналогичные диаграммам энергетических уровней в атомах.

Двухатомные молекулярные частицы элементов первого периода

У атомов элементов первого периода имеются только $1s$ -орбитали. При их взаимодействии образуются две молекулярные орбитали σ_{1s} (связывающая) и σ_{1s}^* (разрыхляющая). Соотношение между энергиями рассмотренных атомных и молекулярных орбиталей отображено на энергетической диаграмме (рис. 7а), где каждая атомная или молекулярная орбиталь изображена горизонтальной чертой. Уровень расположения черты соответствует относительной энергии орбитали. Молекулярные орбитали расположены в средней части диаграммы, атомные орбитали – по краям. Электроны обозначают стрелками, направление которых соответствует спину электрона.

Рассмотрим сначала структуру молекулярного иона H_2^+ . Он образуется по схеме:

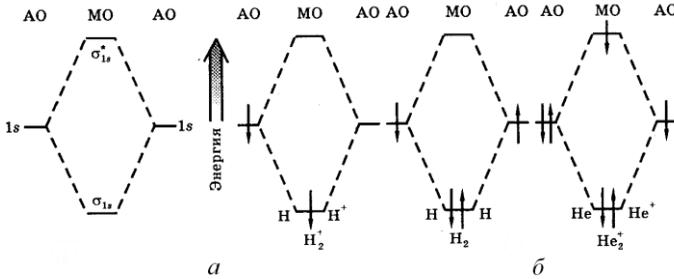
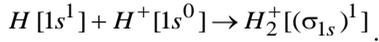
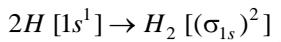


Рис. 7. Энергетические диаграммы двухатомных молекулярных частиц, образованных элементами первого периода

Молекулярный ион H_2^+ имеет один электрон, находящийся на $σ_{1s}$ -молекулярной орбитали (рис. 7б). Число электронов на молекулярной орбитали в электронной формуле молекулярной частицы обозначают показателем степени за круглой скобкой. **Порядок связи равен $(1 - 0)/2 = 0,5$.**

Характер распределения электронов по МО позволяет также определить магнитные свойства молекулярных частиц. Частицы, имеющие **неспаренные электроны**, обладают **парамагнитными** свойствами (втягиваются во внешнее магнитное поле). Молекулярные частицы, в которых **все электроны парные**, являются **диамагнитными** (выталкиваются из внешнего магнитного поля). Следовательно, **ион H_2^+ имеет парамагнитные свойства.**

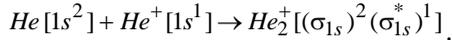
Молекула H_2 содержит два электрона на $σ_{1s}$ -орбитали (см. рис. 7б). Схема образования H_2 :



Энергия связи в молекуле водорода больше, чем в молекулярном ионе H_2^+ (больше избыток электронов на связывающих орбиталях).

Порядок связи равен $(2 - 0)/2 = 1$. Молекула диамагнитна.

Молекулярный ион He_2^+ образуется по схеме:



Из трех электронов два расположены на σ_{1s} и один на σ_{1s}^* (см. рис. 7б).

Порядок связи $(2 - 1)/2 = 0,5$. Молекулярный ион He_2^+ парамагнитен, так как имеет на МО один неспаренный электрон.

Молекула He_2 существовать не может, так как два электрона из четырех должны располагаться на связывающей σ_{1s} -орбитали, а два других – на разрыхляющей σ_{1s}^* -орбитали. Порядок связи у такой гипотетической молекулы был бы равен нулю.

Двухатомные молекулярные частицы элементов второго периода

Атомы элементов второго периода имеют заполненные электронами орбитали К-слоя ($1s^2$) и орбитали валентного слоя ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$). Орбитали заполненного слоя не принимают участия в образовании связи. Они составляют остов молекулы. Обозначим его буквами КК.

Молекулярные орбитали образуются при линейной комбинации атомных $2s$ - и $2p$ -орбиталей. На рис. 8а показана энергетическая диаграмма двухатомных частиц элементов второго периода. При взаимодействии атомных $2s$ -орбиталей образуется связывающая σ_{2s} и разрыхляющая σ_{2s}^* -орбитали.

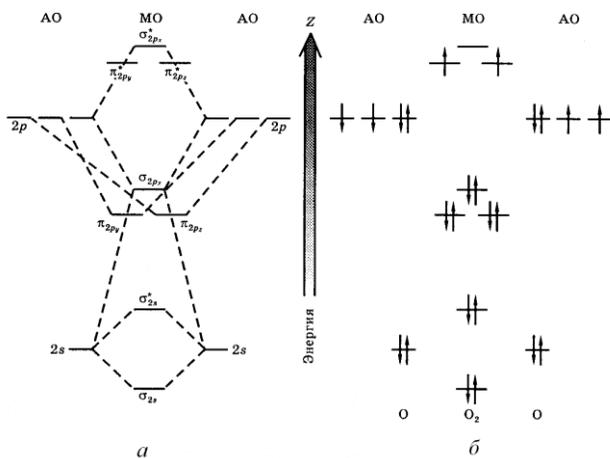


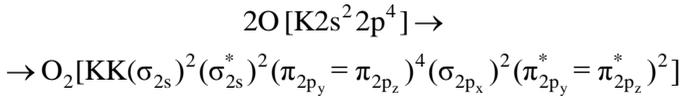
Рис. 8. Энергетические диаграммы двухатомных молекулярных частиц, образованных элементами второго периода

Две связывающие и две разрыхляющие π -молекулярные орбитали получаются при комбинации $2p_z$ - и $2p_y$ -орбиталей. Молекулярные π_{2p_y} и π_{2p_z} -связывающие орбитали, а также $\pi_{2p_y}^*$ и $\pi_{2p_z}^*$ -разрыхляющие имеют одинаковую энергию, но различаются ориентацией в пространстве. Из двух $2p_x$ -орбиталей атомов образуются σ_{2p_x} и $\sigma_{2p_x}^*$ -молекулярные орбитали. Энергия этих орбиталей больше, чем энергия π -связывающих и π -разрыхляющих орбиталей.

Таким образом, молекулярные орбитали двухатомных молекулярных частиц элементов второго периода располагаются по энергии в следующем порядке (*принцип наименьшей энергии*):

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^* .$$

Рассмотрим заполнение электронами МО у некоторых молекул. Молекула кислорода, например, образуется по схеме:



В ней **порядок связи равен двум**. На разрыхляющих орбиталях $\pi_{2p_y}^*$ и $\pi_{2p_z}^*$ (правило Хунда) находятся два неспаренных электрона с одинаковыми спинами (рис. 8б). Их наличие объясняет **парамагнетизм кислорода**.

Аналогично рассматривается строение других молекул, образованных элементами второго периода. При этом различается лишь общее число электронов в молекуле и соответствующее ему заполнение МО. В табл. 5 приведены сведения об электронном строении некоторых молекул.

Таблица 5

Электронное строение некоторых молекул, образованных элементами второго периода

Молекула	Электронная конфигурация	Порядок связи	Число неспаренных \bar{e}
Li_2	$\text{Li}_2 [\text{KK}(\sigma_{2s})^2]$	1	0
Be_2	$\text{Be}_2 [\text{KK}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2]$	0	0
B_2	$\text{B}_2 [\text{KK}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y} = \pi_{2p_z})^2]$	1	2
F_2	$\text{F}_2 [\text{KK}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y} = \pi_{2p_z})^4 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*)^4]$	1	0
Ne_2	$\text{Ne}_2 [\text{KK}(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y} = \pi_{2p_z})^4 (\sigma_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*)^4 (\sigma_{2p_x}^*)^2]$	0	0

Таким образом, метод МО позволяет описывать и прогнозировать свойства молекулы, зависящие от состояния в них отдельных электронов, такие как устойчивость и неустойчивость. Так, например, с точки зрения ММО устойчив молекулярный ион H_2^+ и, наоборот, молекулы He_2 , Be_2 , Ne_2 не существуют. С позиций метода ВС это необъяснимо.

В рамках метода МО хорошо объясняются магнитные свойства молекулярных частиц, также необъяснимые с позиций МВС.

Можно сказать, что методы МО и ВС дополняют друг друга.

3.2. Ионная связь

Природу ионной связи, структуру и свойства ионных соединений можно объяснить электростатическим взаимодействием ионов. *Ионная связь возникает в том случае, когда соединяются атомы элементов, сильно отличающиеся значениями электроотрицательностей.* Поэтому ионную связь часто рассматривают как *предельный случай полярной ковалентной связи.*

Способность элементов образовывать простые ионы обусловлена электронной структурой их атомов.

Понятно, что *легче всего образуют простые катионы элементы с наименьшими значениями энергий ионизации – это щелочные (ns^1) и щелочноземельные (ns^2 , Ca, Sr, Ba) металлы. А простые анионы – р-элементы VII группы «галогены» вследствие их самого высокого сродства к электрону ($ns^2 np^5$).*

Поэтому соединения, состоящие из простых ионов, *немногочисленны.* Они легче всего образуются при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами. Однако и в этом случае электронная плотность между ионами в кристаллической решетке не равна нулю, и можно говорить о преимущественном проявлении ионной связи. Так, в кристаллах хлорида натрия заряды атомов – $\text{Na}^{+0,8}$ и $\text{Cl}^{-0,8}$. *Молекулы, в которых существует ионная связь, встречаются только в парообразном состоянии.*

Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи

Электрические заряды и размеры ионов обуславливают их притяжение и отталкивание и в целом определяют стехиометрический состав и структуру ионных соединений.

Ионы создают в пространстве электрическое поле, имеющее центровую симметрию. Поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Иначе говоря, ионная связь, в отличие от ковалентной, характеризуется ***ненаправленностью***.

Кроме того, взаимодействие двух ионов противоположного знака друг с другом не может привести к полной компенсации их силовых линий в пространстве. Поэтому ***у каждого из них остается способность притягивать противоположные и по другим направлениям.*** Следовательно, в отличие от ковалентной, ионная связь характеризуется также ***ненасыщаемостью***.

В обычных условиях ионные соединения представляют собой кристаллические вещества, при плавлении и растворении которых в расплав и раствор переходят катионы и анионы. Поэтому для ионных соединений понятие простых двухатомных молекул типа NaCl, CsBr теряет смысл. Каждый кристалл состоит из огромного числа ионов, например, Na_nCl_n , Cs_nBr_n .

3.3. Металлическая связь

Особенностью всех металлов является их высокая ***электропроводность*** и ***теплопроводность***. Эти свойства свидетельствуют о том, что валентные электроны в металлах способны свободно перемещаться в пределах кристаллической решетки. Простейшая модель строения металла выглядит так: ***в узлах кристаллической решетки находятся положительные ионы металла, которые прочно связаны электронным газом. Валентные электроны одновременно находятся на всех доступных орбиталях соседних атомов, осуществляя между ними связь.*** Такая ***нелокализованная связь*** называется ***металлической***.

Эта связь является достаточно прочной, так как большинство металлов имеет высокую температуру плавления. Указанная модель объясняет также свойственную металлам ковкость (спо-

способность расплющиваться в тонкие листы) и пластичность (способность вытягиваться в проволоку). Эти свойства обусловлены тем, что подвижный электронный газ позволяет плоскостям, состоящим из положительных ионов, скользить одна по другой.

3.4. Межмолекулярное взаимодействие

Известно, что даже электрически нейтральные молекулы, валентно-насыщенные в обычном понимании, могут дополнительно взаимодействовать друг с другом. Подтверждением наличия такого межмолекулярного взаимодействия является факт существования веществ в различных агрегатных состояниях.

Появление теории, объясняющей природу межмолекулярных взаимодействий, связано с проблемой нахождения уравнения состояния газов, т. е. математического соотношения, описывающего взаимосвязь между P , T и V термодинамически равновесного газа. Это уравнение для одного моль химически индивидуального газа имеет вид:

$$PV = RT,$$

где R – универсальная газовая постоянная,

P – давление,

V – объем,

T – температура газа.

Однако сразу же было установлено, что ни один реальный газ точно не описывается этим уравнением. С ростом давления наблюдаются отклонения, которые зависят от химического состава частиц реального газа. Причины этого явления были в общих чертах выяснены. Отклонения вызваны межмолекулярными взаимодействиями: силами притяжения и силами отталкивания между атомами или молекулами газа.

Уравнение состояния газов, учитывающее влияние этих сил, было предложено в 1873 году Я. Ван-дер-Ваальсом:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT.$$

В этом уравнении есть две эмпирические постоянные a и b , зависящие от химического состава частиц газа: a – учитывает влияние сил притяжения, b – сил отталкивания.

В прошлом веке сложились две теории, объясняющие природу межмолекулярных взаимодействий: химическая и физическая.

Сторонники химической теории считали, что между молекулами действуют химические силы, только более слабые. Противники полагали, что между валентно-насыщенными молекулами действуют физические силы. Это так называемые ван-дер-ваальсовы силы. В тридцатых годах прошлого столетия ван-дер-ваальсовы силы стали подразделять на дипольные, индукционные и дисперсионные. Однако уже в 1967 году стало ясно, что такое деление ошибочно и полученные уравнения, описывающие дипольные, индукционные и дисперсионные взаимодействия, носят характер подгонки и непригодны для описания межмолекулярных взаимодействий.

Современная теория межмолекулярных взаимодействий представляет собой синтез и дальнейшее развитие химической и физической теории. Имеющиеся в настоящее время данные показывают, что **межмолекулярные взаимодействия обусловлены электромагнитными полями атомных ядер и электронов, входящих в молекулы**. Вклад сил тяготения незначителен, так как массы отдельных молекул очень малы, поэтому ими можно пренебречь.

Все существующие взаимодействия между атомами, молекулами и ионами можно подразделить на близкодействующие и дальнедействующие.

Близкодействующее взаимодействие возникает при соприкосновении частиц. К нему относится **химическое взаимодействие** и **отталкивание**. Химическое взаимодействие бывает **сильным** (энергия связи 100–1000 кДж/моль) и **слабым** (энергия связи 1–10 кДж/моль).

Дальнедействующее взаимодействие (притяжение и отталкивание) подразделяется на взаимодействия, обусловленные

свободными электрическими зарядами, и взаимодействия, в которых такие заряды не принимают участие.

Эта классификация, как и любая другая, является приближенной, хотя помогает понять рассматриваемый вопрос.

Межмолекулярные взаимодействия – это прежде всего сильные и слабые химические связи между атомами, ионами и молекулами, кулоновское взаимодействие между заряженными частицами и, наконец, силы межмолекулярного отталкивания.

Водородная связь

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что **атом водорода способен соединяться одновременно с двумя другими атомами, входящими в состав разных молекул или одной и той же молекулы**, например:



С одним из атомов (А) атом водорода обычно связан значительно сильнее (за счет ковалентной связи), чем с другим (В). Последняя связь получила название **водородной**. Ее обычно изображают точками или пунктиром.

Водородная связь по прочности превосходит ван-дер-ваальсово взаимодействие, и ее энергия составляет 8–40 кДж/моль. Однако она обычно на порядок слабее ковалентной связи. Водородная связь характерна для соединений наиболее электроотрицательных элементов: фтора (25–40 кДж/моль), кислорода (13–29 кДж/моль), азота (8–21 кДж/моль) и в меньшей степени – для хлора и серы.

Образование водородной связи обязано ничтожно малому размеру положительно поляризованного атома водорода и его способности глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего (ковалентно с ним не связанного) отрицательно поляризованного атома. Вследствие этого при возникновении водородной связи между молекулами, наряду с электростатическим взаимодействием, проявляется и донорно-акцепторное взаимодействие.

Водородная связь весьма распространена и играет важную роль при ассоциации молекул, в процессах кристаллизации, растворения, образования кристаллогидратов, электролитической диссоциации и в других важных физико-химических процессах. Ассоциация и свойства молекул фторида водорода, воды, уксусной кислоты и ряда других соединений обуславливаются наличием водородных связей (рис. 9). Наличием водородных связей объясняется более высокая температура кипения воды (100 °С) по сравнению с H_2S , H_2Se , H_2Te .

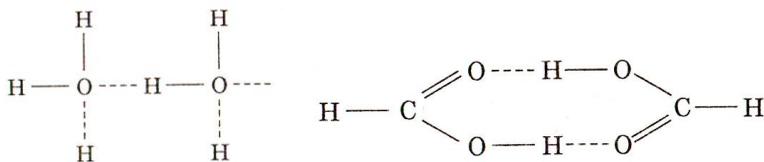


Рис. 9. Образование водородных связей между молекулами воды и муравьиной кислоты

Водородная связь играет большую роль в химии органических соединений, полимеров, белков. Вследствие их малой прочности водородные связи легко возникают и легко разрываются при обычной температуре, что весьма существенно для биологических процессов.

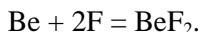
3.5. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома и пространственную структуру молекулы BeF_2 .

Решение:

Установим пространственную структуру молекулы BeF_2 , используя следующую схему.

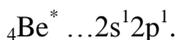
1. Приводим схему образования частицы:



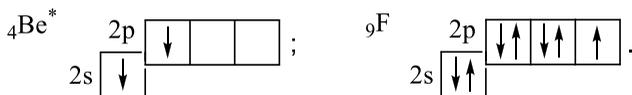
2. Устанавливаем электронную конфигурацию центрального атома и связанных с ним частиц в основном состоянии:



3. Определяем электронную конфигурацию валентного слоя центрального атома в возбужденном состоянии (в той валентности, которую он проявляет в данной частице):



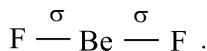
4. Приводим электронно-графические формулы валентного слоя центрального атома в возбужденном состоянии и связанных с ним частиц:



5. По числу частиц, с которыми связан центральный атом, устанавливаем число σ -связей и число гибридных орбиталей (оно, как правило, равно числу σ -связей). Атом бериллия связан с двумя атомами фтора. Число σ -связей и число гибридных орбиталей равно двум.

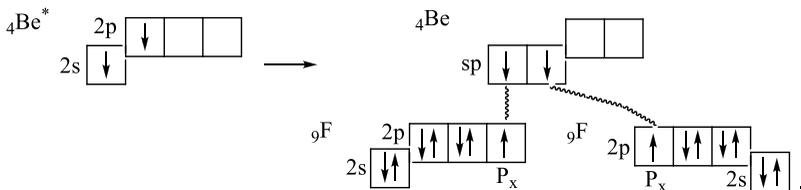
6. Находим тип гибридизации и направление гибридных орбиталей в пространстве. Двум гибридным орбиталям соответствует тип гибридизации – sp. Гибридные орбитали атома бериллия направлены в пространстве под углом 180° .

Молекула BeF_2 имеет линейное строение:



7. Определяем число π -связей как разность между числом валентных электронов центрального атома и числом σ -связей. В молекуле BeF_2 π -связей нет, валентность бериллия совпадает с числом σ -связей.

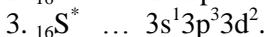
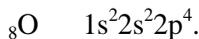
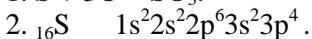
8. Приводим схему образования связей в молекуле:



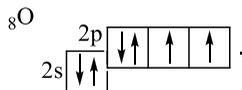
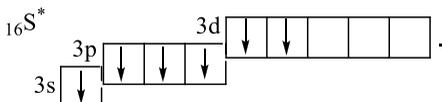
Пример 2. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома и пространственную структуру молекулы SO_3 .

Решение:

Установим пространственную структуру молекулы SO_3 , используя следующую схему.

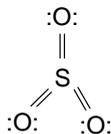


4.



5. Атом серы связан с тремя атомами кислорода, значит, число σ -связей и число гибридных орбиталей равно трем.

6. Тип гибридизации – sp^2 . Гибридные орбитали направлены в пространстве под углом 120° . Молекула SO_3 имеет форму плоского треугольника:



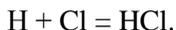
7. После образования σ -связей у атома серы осталось три неиспользованных валентных электрона, а у каждого атома кис-

лорода – по одному электрону. Следовательно, каждый атом кислорода связан с атомом серы дополнительно π -связью.

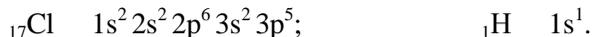
Пример 3. Приведите схему образования связи в молекуле HCl. Как изменяется полярность связи в ряду HCl – HBr – HI?

Решение:

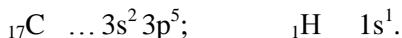
1. Приводим схему образования молекулы хлороводорода:



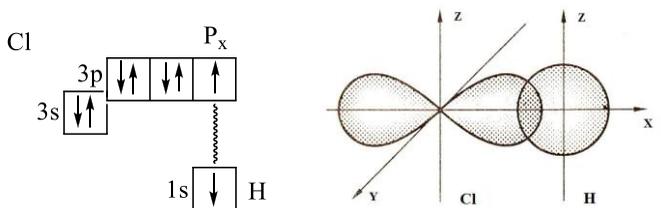
2. Устанавливаем электронную конфигурацию атомов, образующих связь:



3. Определяем электронную конфигурацию валентных слоев:



4. Приводим электронно-графические формулы атомов и схему образования σ -связи ($s - p_x$):



В ряду HCl – HBr – HI полярность ковалентной связи будет уменьшаться. Это связано с уменьшением разности электроотрицательностей атомов в молекулах при переходе от HCl к HBr и HI. Значения ОЭО атомов следующие:

$$\text{ОЭО}_{\text{Cl}} = 3,0; \quad \text{ОЭО}_{\text{Br}} = 2,8; \quad \text{ОЭО}_{\text{I}} = 2,6; \quad \text{ОЭО}_{\text{H}} = 2,1.$$

А разность электроотрицательностей в молекулах составит:

$$\Delta \text{ОЭО}_{\text{HCl}} = 3,0 - 2,1 = 0,9;$$

$$\Delta \text{ОЭО}_{\text{HBr}} = 2,8 - 2,1 = 0,7;$$

$$\Delta \text{ОЭО}_{\text{HI}} = 2,6 - 2,1 = 0,5.$$

То есть самая полярная молекула – молекула HCl.

Пример 4. С помощью метода валентных связей объясните структуру комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$, определите тип гибридизации валентных орбиталей комплексообразователя и пространственную конфигурацию комплексных ионов. Предскажите их магнитные свойства.

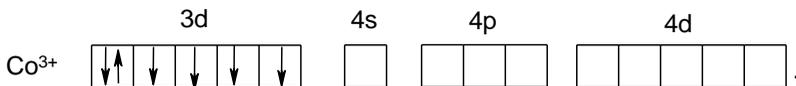
Решение:

С точки зрения метода валентных связей образование комплексных ионов объясняется донорно-акцепторным взаимодействием неподеленных электронных пар лигандов и свободных гибридных валентных орбиталей комплексообразователя. Комплексообразователем в этих комплексных ионах является Co^{3+} .

Составим электронные формулы нейтрального атома кобальта и иона Co^{3+} :



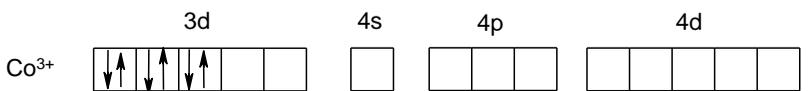
Ион Co^{3+} имеет следующее строение внешних энергетических уровней:



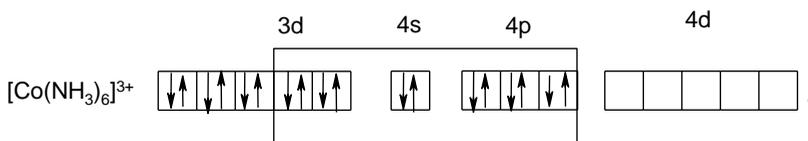
Лигандами в этих комплексных ионах являются молекулы NH_3 и ионы F^- .

Координационное число Co^{3+} равно 6, т. е. ион-комплексобразователь образует с лигандами шесть σ -связей. Каждый из лигандов (NH_3 или F^-), имея неподеленную электронную пару, является **донором**. А ион-комплексобразователь – **акцептором** и предоставляет на образование ковалентных связей шесть свободных гибридных валентных орбиталей.

В случае $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ лигандами являются молекулы NH_3 , создающие сильное электростатическое поле, при действии которого происходит предварительное спаривание 3d-электронов комплексобразователя:

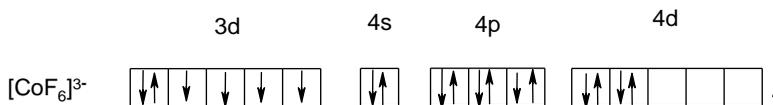


При этом освобождаются две 3d-орбитали, которые участвуют в гибридизации. Образовавшиеся шесть гибридных $3d^2 4s 4p^3$ -орбиталей перекрываются с двухэлектронными орбиталями шести лигандов:



Получающийся при этом комплекс называется **низкоспиновым**, или **внутриорбитальным**. Он не имеет магнитного момента, так как содержит только спаренные электроны.

Ионы F^- , являющиеся лигандами в комплексном ионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$, имеют слабое электростатическое поле. Они поставляют электронные пары на вакантные валентные орбитали комплексобразователя (4s, 4p, 4d), а 3d-орбитали, содержащие по одному электрону, сохраняются. При этом осуществляется $4s 4p^3 4d^2$ -гибридизация.



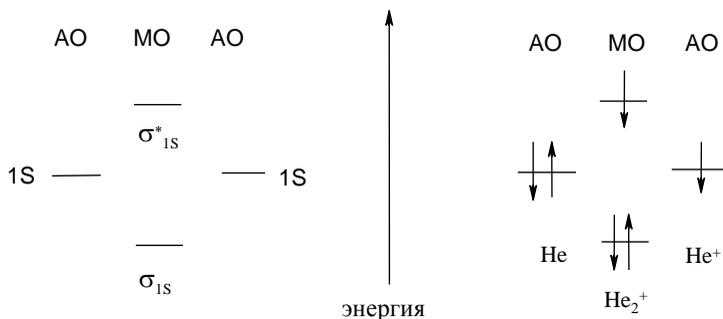
Образовавшийся комплекс является **высокоспиновым**, или **внешнеорбитальным**. Он имеет магнитный момент, величина которого определяется числом неспаренных электронов. Оба комплексных иона имеют октаэдрическую структуру.

Пример 5. Определите, используя метод молекулярных орбиталей, возможность существования молекулярного иона He₂⁺ и молекулы He₂.

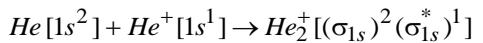
Решение:

В методе молекулярных орбиталей (ММО) молекулярная частица рассматривается как единая система, содержащая ядра и электроны. При описании молекулярной частицы атомные орбитали (АО) заменяются общими молекулярными орбиталями двух видов – связывающими и разрыхляющими. Первые образуются сложением АО, а вторые – их вычитанием. Для описания строения молекул в ММО используют энергетические диаграммы, аналогичные диаграммам энергетических уровней в атомах.

Рассмотрим молекулярные частицы, образованные атомами элементов 1-го периода. У атомов элементов 1-го периода имеются только 1s-орбитали. При их взаимодействии образуются две молекулярные орбитали σ_{1s} (связывающая) и σ_{1s}^* (разрыхляющая). Соотношение между энергиями атомных и молекулярных орбиталей отражено на нижеприведенных энергетических диаграммах.



Молекулярный ион He_2^+ имеет три электрона и образуется по схеме:



Из трех электронов два расположены на σ_{1s} (в соответствии с принципом наименьшей энергии и принципом Паули) и один на σ_{1s}^* .

Порядок связи 0,5. Молекулярный ион парамагнитен, так как имеет на σ_{1s} МО один неспаренный электрон.

Молекула He_2 существовать не будет, поскольку два электрона из четырех должны располагаться на связывающей σ_{1s} -орбитали, а два других – на разрыхляющей σ_{1s}^* -орбитали. Порядок связи у такой гипотетической молекулы был бы равен нулю.

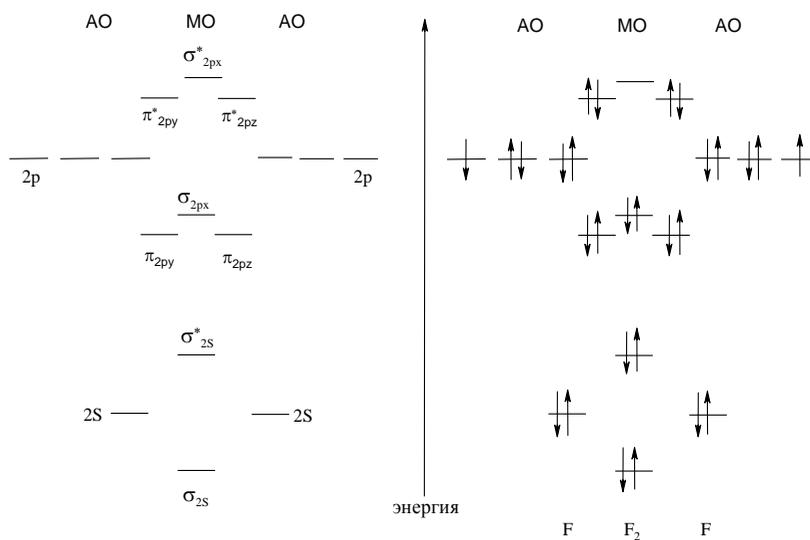
Пример 6. Составьте энергетические диаграммы молекулярных частиц частиц F_2 и F_2^+ . Распределите валентные электроны по молекулярным орбиталям, укажите их число на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Сопоставьте магнитные свойства и определите порядок связи этих частиц.

Решение:

Атомы элементов второго периода, образующие молекулярные частицы, имеют заполненные электронами орбитали К-слоя и орбитали валентного слоя. Орбитали первого электронного слоя не принимают участия в образовании связей, они составляют остов частиц. Обозначим его буквами КК.

При линейной комбинации атомных 2s- и 2p-орбиталей возникают молекулярные орбитали двух видов – связывающие и разрыхляющие. При взаимодействии 2s-орбиталей двухатомных частиц образуется связывающая σ_{2s} и разрыхляющая σ_{2s}^* -орбитали.

π -молекулярные орбитали получаются при комбинации $2p_z$ и $2p_y$ -орбиталей. Молекулярные π_{2py} и π_{2pz} – связывающие, а также π_{2py}^* и π_{2pz}^* – разрыхляющие орбитали имеют одинаковую энергию, но отличаются ориентацией в пространстве. Из двух $2p_x$ -орбиталей атомов образуются σ_{2px} - и σ_{2px}^* -орбитали. Энергия этих орбиталей больше, чем энергия π -орбиталей, связывающих и разрыхляющих. Заполнение молекулярных орбиталей подчиняется принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда (см. диаграмму).



Заполнение электронами молекулярных орбиталей в частицах происходит согласно приводимой энергетической диаграмме.

Молекулярные частицы образуются по схемам:

$$\begin{aligned}
2F[K 2s^2 2p^5] &\rightarrow F_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y} = \pi_{2p_z})^4(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*)^4]; \\
&F[K 2s^2 2p^5] + F^+[K 2s^2 2p^4] \rightarrow \\
&\rightarrow F_2^+[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y} = \pi_{2p_z})^4(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*)^3].
\end{aligned}$$

Молекула F_2 – диамагнитна, так как все электроны парные. Молекулярный ион F_2^+ является парамагнитным. Он имеет один неспаренный электрон. Порядок связей соответственно составляет $8 - 6/2 = 1$ (для F_2) и $8 - 5/2 = 1,5$ (для F_2^+). Энергия связи в молекулярном ионе F_2^+ больше, чем в молекуле F_2 .

3.6. Вопросы для самоконтроля

1. Что такое химическая связь? Каковы причины ее образования?
2. Какие количественные характеристики химической связи вам известны?
3. Какую химическую связь называют ковалентной?
4. Как метод валентных связей (ВС) объясняет образование ковалентной связи?
5. Опишите механизмы образования ковалентной химической связи (обменный и донорно-акцепторный).
6. Назовите свойства ковалентной связи.
7. Охарактеризуйте насыщенность ковалентной связи. Как метод ВС объясняет постоянную валентность кислорода и фтора и переменную валентность фосфора, серы и хлора?
8. Опишите направленность ковалентной связи.
9. В чем сущность гибридизации атомных орбиталей? Какие типы гибридизации атомных орбиталей вам известны?
10. Охарактеризуйте пространственную (геометрическую) структуру молекулярных частиц.
11. Что служит мерой полярности молекул?
12. Электрический момент диполя многоатомных молекул.
13. В чем состоит сущность метода молекулярных орбиталей (ММО)?
14. Назовите основные положения метода молекулярных орбиталей.

15. Какие молекулярные орбитали называются связывающими и разрыхляющими?
16. Охарактеризуйте применение метода молекулярных орбиталей для описания строения молекулярных частиц.
17. Охарактеризуйте ионную связь, ее свойства.
18. Охарактеризуйте металлическую связь.
19. Охарактеризуйте межмолекулярное взаимодействие.

**3.7. Тесты для самоконтроля по разделу
«Основы строения вещества»**

1. Число протонов и нейтронов в ядре атома элемента изотопа ^{37}Cl

- 1) 19 и 18; 2) 17 и 20; 3) 20 и 17; 4) 16 и 21.

2. Порядковый номер элемента, имеющего валентные электроны $5s^2 4d^2$, равен

- 1) 38; 2) 41; 3) 40; 4) 42.

3. Формула высшего оксида элемента, электронная формула которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, имеет вид

- 1) R_2O ; 2) R_2O_7 ; 3) RO_2 ; 4) RO_3 .

4. Амфотерным оксидом является

- 1) CrO ; 2) CrO_3 ; 3) Cr_2O_3 ; 4) не знаю.

5. Число неспаренных электронов в атоме углерода в основном и возбужденном состояниях

- 1) 1 и 3; 2) 2 и 4; 3) 3 и 1; 4) 2 и 3.

6. Тип гибридизации валентных атомных орбиталей центрального атома в оксиде углерода (IV)

- 1) sp^2 ; 2) sp^3 ; 3) sp ; 4) sp^3d .

7. неполярной является молекула вещества, формула которого

- 1) PH_3 ; 2) HCN ; 3) CF_4 ; 4) H_2O .

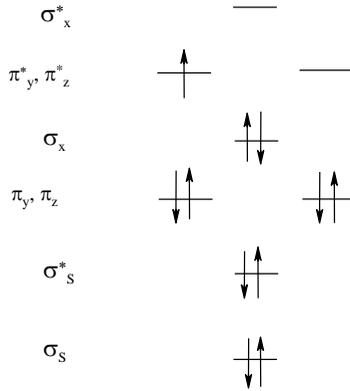
8. Молекулярной формуле в методе МО

$$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y} = \pi_{2p_z})^4(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*)^2]$$

соответствует молекулярная частица

- 1) F_2 ; 2) O_2 ; 3) O_2^+ ; 4) F_2^+ .

9. Приведенная энергетическая диаграмма



соответствует молекулярной частице с порядком связи

- 1) O_2 ; 2,0; 2) O_2^+ ; 2,5; 3) O_2 ; 2,5; 4) O_2^- ; 2,0.

10. Из приведенных молекулярных частиц H_2 , H_2^+ , Be_2 , Be_2^+ существовать не может

- 1) H_2^+ ; 2) H_2 ; 3) Be_2 ; 4) Be_2^+ .

Раздел 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Энергетика химических процессов

Наука о взаимных превращениях различных видов энергии называется *термодинамикой*. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного протекания различных процессов в данных условиях.

1.1. Некоторые понятия и определения термодинамики

При рассмотрении химических процессов с точки зрения термодинамики мы будем пользоваться рядом понятий и определений. Приведем некоторые из них.

Совокупность веществ, связанных химическим уравнением реакции и выделенных в пространстве, образует *систему*.

Большинство химических процессов *протекает в закрытых системах*, которые могут *обмениваться с окружающей средой только энергией*.

Химическая система может быть *однофазной* (гомогенной) и *многофазной* (гетерогенной). *Фазой* называют совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковым составом, строением и свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела.

Состояние системы характеризуется:

1) совокупностью некоторых опытных величин – параметров (химический состав, давление (P), объем (V), температура (T), работа (A) и т. д.);

2) набором функций состояния системы, изменение которых определяется только исходными веществами и продуктами реакции, но *не зависит от пути перехода исходных веществ к продуктам*. Это U – внутренняя энергия, $H = U + PV$ – энтальпия, S – энтропия, $G = H - TS$ – энергия Гиббса.

1.2. Тепловой эффект реакции

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в продуктах реакции. Данные изменения сопровождаются *поглощением* или *выделением энергии*. В большинстве случаев этой энергией является *теплота*.

При любом процессе соблюдается *закон сохранения энергии*. *Теплота (Q), поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A):*

$$Q = \Delta U + A.$$

Химические реакции обычно протекают *при постоянном давлении* (например, в открытой пробирке, колбе) или *при постоянном объеме* (например, в автоклаве), т. е. являются собственно *изобарными* или *изохорными* процессами.

В химических реакциях A – это работа против внешнего давления, т. е. $A = P \cdot \Delta V$, где ΔV – изменение объема системы ($V_2 - V_1$). Так как большинство химических реакций протекает при постоянном давлении, то *для изобарно-изотермического процесса* ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота реакции Q_p будет равна:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

То есть *теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе равна изменению энтальпии системы ΔH :*

$$Q_p = \Delta H.$$

Нетрудно увидеть, что *теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе* ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) Q_v , при котором $(V_2 - V_1) = 0$, *равна изменению внутренней энергии системы ΔU :*

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Q_p и Q_v называют тепловыми эффектами химических реакций.

Под тепловым эффектом химической реакции принято понимать количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в результате превращения исходных веществ в продукты в количествах, соответствующих уравнению химической реакции.

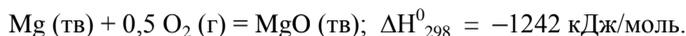
Реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду ($\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$), называют **экзотермическими**, а с поглощением теплоты ($\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$) – **эндотермическими**. В дальнейшем тепловые эффекты реакций будем выражать через изменение энтальпии ΔH .

Для того чтобы тепловые эффекты химических реакций были **сравнимыми**, их относят к **стандартным условиям**:

$$P = 101325 \text{ Па}, T = \text{const} (298,15 \text{ К}), n(x) = 1 \text{ моль}.$$

Такой тепловой эффект называется **стандартным**, обозначается ΔH_{298}^0 и выражается в кДж/моль.

Для различных расчетов пользуются **термохимическими** уравнениями реакций. В них указываются 1) абсолютная величина и знак теплового эффекта; 2) агрегатные состояния веществ; 3) допускаются дробные коэффициенты. Например:



1.3. Термохимические расчеты

Раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты химических процессов, называют **термохимией**. В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный Гессом (Россия, 1836 г.):

Тепловой эффект химической реакции (при $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$) определяется *только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции* (ΔU , ΔH) и *не зависит от пути перехода исходных веществ к продуктам реакции*.

Из закона Гесса вытекает ряд следствий, мы будем пользоваться **нижеприведенным**.

Стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот

образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Введем понятие «стандартная теплота (энтальпия) образования».

Стандартной теплотой образования химического соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из соответствующих простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, и обозначают $\Delta H_{f, 298}^0$ (вещества).

Стандартные теплоты образования простых веществ, устойчивых при $P = 101325$ Па и $T = 298,15$ К (например, графит, ромбическая сера, белый фосфор, кристаллический йод и т. д.), **приняты равными нулю.**

Для многих веществ стандартные теплоты образования определены экспериментально и сведены в справочные таблицы (табл. 6). Существование таких данных позволяет получить значения стандартных тепловых эффектов (ΔH_{298}^0) для тысяч реакций, не прибегая к эксперименту. Например,



В соответствии со следствием из закона Гесса тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{f, 298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [\Delta H_{f, 298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_{f, 298}^0(\text{SO}_3)] = \\ &= -3439 - [-1674 + 3(-395,4)] = -579,1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Изменение энтропии в химических процессах

Любая система, в том числе и химическая, стремится самопроизвольно перейти в наиболее вероятное состояние при данных условиях. Многочисленные опытные данные показывают, что *наиболее вероятным является такое состояние, когда частицы, составляющие систему, расположены в пространстве наиболее беспорядочно.* Так, например, если баллон с газом, находящимся под давлением, соединить с сосудом, то газ из баллона самопроизвольно будет распределяться по всему объему сосуда (а не наоборот).

Для описания подобных процессов вводят функцию состояния системы, называемую *энтропией*, и обозначают S .

Энтропия системы является мерой неупорядоченности ее состояния на молекулярном уровне.

Она выражается в Дж/моль · К.

Для любого вещества можно экспериментально измерить или теоретически вычислить *абсолютные значения энтропии*, что *невозможно* сделать для *внутренней энергии и энтальпии*. Энтропии веществ, как и теплоты (энтальпии) образования, принято относить к стандартным условиям ($P = 101\,325$ Па, $T = 298$ К). Такие энтропии называются *стандартными*. Значения S_{298}^0 для некоторых веществ приведены в справочных таблицах (табл. 6).

Соответственно степени беспорядка молекул энтропия вещества в *газообразном состоянии* значительно *больше*, чем в *жидком*, а тем более – чем в *кристаллическом*. Например, для воды:

S_{298}^0 , Дж/моль · К	H ₂ O (тв)	H ₂ O (ж)	H ₂ O (г).
	39,33	69,95	188,72

Значениями S_{298}^0 веществ пользуются для определения изменения энтропии в химической реакции при стандартных условиях ΔS_{298}^0 . Поскольку *энтропия является функцией состояния системы*, ее изменение равно

$$\Delta S_{298}^0 = \sum i S_{298}^0 (\text{прод}) - \sum j S_{298}^0 (\text{исх}),$$

где i и j – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Изменение энергии Гиббса в химических реакциях

Самопроизвольно, то есть без воздействия со стороны окружающей среды, система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. В химических процессах, протекающих в закрытых системах, действуют *две тенденции*. С одной стороны, система в данных условиях стремится избавиться от избыточной энергии и перейти в более устойчивое состояние, которому характерна большая упорядоченность частиц. Такое стремление характеризуется *изменением энтальпии*. С другой стороны, система стремится достичь наиболее вероятного состояния с наиболее беспорядочным распределением частиц в пространстве. Это стремление может быть охарактеризовано *изменением энтропии системы*.

Таким образом, устойчивость системы определяется одновременно двумя факторами: *энтальпийным* и *энтропийным*. Для учета этих факторов в закрытых системах (при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$) Гиббсом была введена термодинамическая функция

$$G = H - TS,$$

названная *энергией Гиббса*. Ее изменение в ходе процесса определяется уравнением:

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

а в стандартных условиях:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0.$$

Из этого уравнения следует, что *вероятность протекания процесса возрастает по мере того, как значение ΔH становится более отрицательным, а ΔS – более положительным*. Следовательно, по характеру изменения энергии Гиббса можно судить о возможности самопроизвольного протекания процессов в указанных условиях, в том числе и химических реакций.

Если $\Delta G < 0$, то прямая реакция самопроизвольно может протекать.

Если $\Delta G = 0$, система находится в равновесии, т. е. скорость прямой реакции равна скорости обратной.

Если $\Delta G > 0$ – прямая реакция самопроизвольно протекать не может.

Из вышесказанного ясно, что *самопроизвольные реакции* при постоянном давлении и температуре проходят с *уменьшением энергии Гиббса*.

Кроме приведенной выше формулы, для расчета ΔG_{298}^0 химических реакций используются *стандартные энергии Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции*, $\Delta G_{f, 298}^0$ (см. табл. 6).

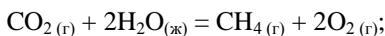
Стандартной энергией Гиббса образования химического соединения называют изменение энергии Гиббса реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях. Для простых веществ, устойчивых при $P = 101325$ Па и $T = 298$ К, стандартные энергии Гиббса образования принимаются равными нулю.

Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния системы, ее изменение для химической реакции в стандартных условиях можно рассчитать по формуле:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum i \Delta G_{f, 298}^0 (\text{прод}) - \sum j \Delta G_{f, 298}^0 (\text{исх}),$$

где i и j – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Например,



$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= [\Delta G_{f, 298}^0 (\text{CH}_4) + 2\Delta G_{f, 298}^0 (\text{O}_2)] - \\ &\quad - [\Delta G_{f, 298}^0 (\text{CO}_2) + 2\Delta G_{f, 298}^0 (\text{H}_2\text{O})] = \\ &= (-50,86 + 2 \cdot 0) - [-394,4 + 2(-237,39)] = 813,33 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Термодинамические свойства веществ

<i>Вещество</i>	$\Delta H_{f, 298}^0$	S_{298}^0	$\Delta G_{f, 298}^0$
Ag _(кр)	0	42,55	0
AgCl _(кр)	-126,78	96,23	-109,54
AgNO _{3(кр)}	-124,52	140,92	-33,6
Ag ₂ S _(кр)	-31,8	143,51	-39,7
C _(графит)	0	5,74	0
CH _{4(г)}	-74,85	186,27	-50,85
C ₂ H _{4(г)}	52,3	219,45	68,14
C ₂ H ₅ OH _(ж)	-276,98	160,57	-174,15
CO _(г)	-110,53	197,55	-137,15
CO _{2(г)}	-393,51	213,66	-394,37
COCl _{2(г)}	-219,5	283,64	-205,31
COS _(г)	-141,7	231,53	-168,94
CS _{2(г)}	116,7	237,77	66,55
CaCO _{3(кр)}	-1206,83	91,71	-1128,35
CaO _(кр)	-635,09	38,07	-603,46
Ca(OH) _{2(кр)}	-985,12	83,39	-897,52
CaSiO _{3(кр)}	-1579,0	87,45	-1495,4
Ca ₃ (PO ₄) _{2(кр)}	-4120,82	235,98	-3884,9
Cl _{2(г)}	0	222,98	0
Cu _(кр)	0	33,14	0
CuCl _(кр)	-137,24	87,02	120,06
Fe _(кр)	0	27,15	0
FeO _(кр)	-264,85	60,75	-244,3
Fe ₃ O _{4(кр)}	-1117,13	146,19	-1014,17
H _{2(г)}	0	130,52	0
HCl _(г)	-92,31	186,79	-95,3
HI _(г)	26,36	206,48	1,58
H ₂ O _(г)	-241,81	188,72	-228,61
H ₂ O _(ж)	-285,83	69,95	-237,23
H ₂ S _(г)	-20,60	205,7	-33,5
I _{2(г)}	62,43	260,6	19,39
Mg(NO ₃) _{2(кр)}	-789,6	164,01	-588,4
MgO _(кр)	-601,49	27,07	569,27
Mg(OH) _{2(кр)}	-924,66	63,18	-833,75
N _{2(г)}	0	191,5	0

<i>Вещество</i>	$\Delta H_{f, 298}^0$	S_{298}^0	$\Delta G_{f, 298}^0$
$\text{NH}_3(\text{г})$	-45,94	192,66	-16,48
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр})$	-314,22	95,81	-203,22
$\text{NO}(\text{г})$	91,26	210,64	87,58
$\text{NO}_2(\text{г})$	34,19	240,06	52,29
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$	11,11	304,35	99,68
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$	13,3	355,65	117,14
$\text{NaHCO}_3(\text{кр})$	-947,3	102,1	-849,65
$\text{NaNO}_2(\text{кр})$	-359,41	105,0	-285,0
$\text{NaNO}_3(\text{кр})$	-466,7	116,5	-365,97
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{кр})$	-1130,8	138,8	-1048,2
$\text{O}_2(\text{г})$	0	205,04	0
$\text{O}_3(\text{г})$	142,26	238,82	162,76
$\text{P}(\text{бел})$	0	41,09	0
$\text{PCl}_3(\text{г})$	-287,02	311,71	-267,98
$\text{PCl}_5(\text{г})$	-374,89	364,47	-305,1
$\text{S}(\text{ромб})$	0	31,92	0
$\text{S}_2(\text{г})$	128,37	228,03	79,42
$\text{SO}_2(\text{г})$	-296,9	248,07	-300,21
$\text{SO}_3(\text{г})$	-395,85	256,69	-371,17
$\text{Sb}(\text{кр})$	0	45,69	0
$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{кр})$	-715,46	132,63	-636,06
$\text{SiO}_2(\text{кр})$	-910,94	41,84	-856,67

2. Химическая кинетика и равновесие

Химическая кинетика – это область химической науки, которая изучает скорость химических реакций и влияющие на нее факторы.

Химическая кинетика изучает также *механизмы химических реакций*. Некоторые реакции протекают *в одну стадию*, в них участвуют только частицы, входящие в стехиометрическое уравнение реакции. Такие реакции называются **простыми**, или элементарными. Так, если известно, что реакция $A + B = AB$ является элементарной, это означает, что она протекает в результате столкновения молекул A и B .

Большинство химических реакций являются *сложными, т. е. протекают в несколько стадий*. Так, например, реакция образования воды из смеси газообразных водорода и кислорода



состоит, по крайней мере, из восьми различных стадий.

Для сложных реакций стехиометрическое уравнение не дает представление о реально протекающих в системе процессах. *Изучить механизм химической реакции – это значит выяснить ту реальную последовательность простых реакций, которые приводят к образованию конечных продуктов.*

Итак, *химическая кинетика – это наука о скоростях и механизмах химических реакций.*

2.1. Скорость химической реакции

Центральным понятием в химической кинетике является *скорость реакции*. Для гомогенных реакций (исходные вещества и продукты реакции образуют одну фазу), протекающих при постоянном объеме, *под скоростью химической реакции понимают количество актов элементарного химического взаимодействия в единице объема реакционного пространства в единицу времени*. Элементарным химическим актом называется единичный акт взаимодействия или превращения частиц, в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений.

Количественно скорость гомогенной реакции (при $V = \text{const}$) *выражается изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени*. Обычно концентрации выражаются в моль/дм³, а время в секундах, отсюда скорость химической реакции имеет размерность моль/дм³ · с. Так как концентрации реагирующих веществ непрерывно изменяются, то для точного определения скорости следует пользоваться понятием *мгновенной скорости реакции* r_v , т. е. скорости в данный момент времени:

$$r_v = \pm \frac{dC(X)}{dt},$$

где $C(X)$ – молярная концентрация любого из исходных веществ или продуктов реакции.

Поскольку для исходных веществ $dC(X) < 0$, перед формулой берется знак минус, а для продуктов реакции – знак плюс, $dC(X) > 0$.

В некоторых случаях может использоваться *понятие средней скорости*

$$r_{\text{cp}} = \pm \frac{C_2(X) - C_1(X)}{\tau_2 - \tau_1},$$

где $C_1(X)$ – молярная концентрация одного из реагирующих веществ в некоторый момент времени τ_1 ;

$C_2(X)$ – молярная концентрация одного из реагирующих веществ в момент времени τ_2 .

На скорость рассматриваемых гомогенных реакций, как правило, влияют концентрации реагентов, температура и действие катализаторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации

*Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов (при постоянной температуре) описывается **кинетическим уравнением реакции**, устанавливаемым опытным путем (физическими и физико-химическими методами).*

Например, для реакции



кинетическое уравнение, найденное экспериментально, имеет вид:

$$r = k \cdot C^{n_1}(A) \cdot C^{n_2}(B), \quad (2)$$

где k – коэффициент пропорциональности – *константа скорости реакции*;

n_1 и n_2 – показатели степеней (не равные, как правило стехиометрическим коэффициентам, кроме простых реакций).

Из уравнения (2) вытекает, что при $C(A) = C(B) = 1$ моль/дм³ скорость реакции численно равна константе скорости. Поэтому *константу скорости* иногда называют *удельной скоростью*. Ее величина не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени, а определяется природой реакции, температурой и некоторыми другими факторами.

Важными кинетическими характеристиками химических реакций являются молекулярность и порядок.

Молекулярность реакции определяется числом активных частиц, участвующих в одном элементарном химическом акте. Молекулярность реакции всегда *целое положительное число*: один, два, реже три. Понятие молекулярности реакции относится к *простым (элементарным) реакциям или к отдельным стадиям сложных реакций.*

Общим порядком реакции называется сумма показателей степеней, с которыми концентрации реагентов входят в кинетическое уравнение. Так для (2) *общий порядок реакции равен* $(n_1 + n_2)$, где n_1 и n_2 – *порядки реакций соответственно по веществам A и B.*

В простых (элементарных) реакциях, протекающих в одну стадию, молекулярность совпадает с порядком реакции. Несовпадение этих характеристик говорит о том, что реакция протекает в несколько стадий, т. е. является сложной.

Для гетерогенных химических реакций, происходящих на границе раздела фаз, скорость в значительной степени зависит также от величины поверхности раздела (степени измельчения вещества), скорости диффузии реагентов к ней и т. д. *Скорость гетерогенной реакции можно определить как количество актов элементарного химического взаимодействия в единицу времени на единице поверхности раздела фаз.*

Зависимость скорости реакции от температуры

Температура оказывает существенное влияние на скорость разнообразных химических и биологических процессов. При увеличении температуры повышается кинетическая энергия частиц, а следовательно, увеличивается доля частиц, энергия которых достаточна для химического взаимодействия.

Скорость простых химических реакций и большинства сложных с повышением температуры возрастает.

Зависимость удельной скорости (константы скорости реакции) от температуры (при постоянных концентрациях реагирующих веществ) выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}},$$

где k – константа скорости реакции;

A – коэффициент пропорциональности;

e – основание натурального логарифма;

T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная;

E_a – энергия активации реагирующей частицы (избыток энергии, по сравнению со средней величиной, необходимый для осуществления элементарного акта химического взаимодействия).

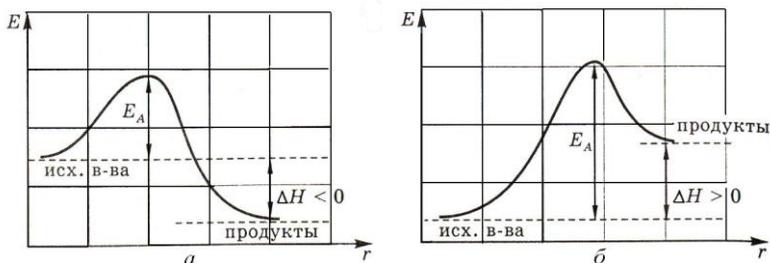
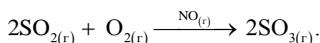


Рис. 10. Энергии активации экзо- и эндотермической реакций

2.2. Катализ

Катализ – это процесс изменения скорости химической реакции при действии некоторых веществ – **катализаторов**. Катализаторами могут быть различные *вещества, которые, образуя с реагентами промежуточные продукты, изменяют скорость реакции и выделяются в последующих стадиях количественно неизменными* (если не учитывать механического уноса и возможности протекания побочных процессов, в которых катализатор участвует как реагент). Катализаторы способны *увеличивать скорость реакции (положительный катализ)* или *уменьшать ее (отрицательный катализ)*. Последние обычно называют ингибиторами, например, ингибиторы коррозии металлов. Все каталитические процессы с учетом их особенностей подразделяются на три группы.

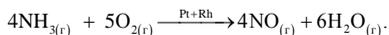
Гомогенный катализ. При гомогенном катализе *катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами и продуктами реакции и равномерно распределяется в реакционном объеме*. Некоторые газовые и многие реакции, протекающие в растворах, являются гомогенными каталитическими реакциями. Катализаторами реакций в водных растворах обычно являются ионы водорода или гидроксид-ионы (кислотно-основной катализ), а также ионы металлов d-элементов (Cr, Mn, Co, Fe, Ni и др.). Примером гомогенной каталитической реакции является



Гетерогенный катализ. При гетерогенном катализе *катализатор образует самостоятельную фазу (как правило, твердую) и реакция протекает на поверхности раздела фаз катализатор – реагирующие вещества*. В качестве катализаторов в этих процессах применяются порошкообразные или губчатые металлы (Pt, Pd, Ni и др.), оксиды, соли, кислоты, нанесенные на твердые носители с развитой поверхностью.

Гетерогенно-каталитические процессы наиболее распространены в промышленности и играют важную роль в крупнотоннажных химических производствах (NH₃, HNO₃, H₂SO₄ и т. д.).

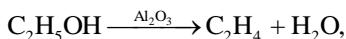
Это обусловлено тем, что гетерогенные катализаторы более удобны в эксплуатации, легче отделяются от газовой и жидкой фаз в непрерывно действующих реакторах. Примером гетерогенной каталитической реакции является



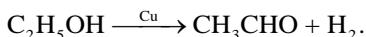
Ферментативный катализ. Реакции, катализируемые ферментами, выделяются в самостоятельную группу в силу специфических свойств самих катализаторов. Ферменты (*биокатализаторы*) представляют собой сложные белковые молекулы, часто содержащие ионы металлов *s*- и *d*-элементов (*металлоферменты*), катализируют практически все химические процессы, происходящие в живых организмах.

Из всех видов катализа наиболее **эффективен ферментативный**. В естественных природных условиях ферменты обеспечивают проведение с высокими скоростями таких реакций, которые трудно осуществить в технологических целях. Так, катализаторы промышленного синтеза аммиака из азота и водорода (Fe, Mo, Os) удовлетворительно действуют только при высоких давлениях и температурах, будучи найденными в результате многолетней исследовательской работы химиков. В природе же связывание атмосферного азота при помощи ферментных систем микробов происходит легко при обычном давлении и температуре.

Таким образом, катализаторы различаются **активностью (эффективностью), а также избирательностью действия, или селективностью**. Например, на оксиде алюминия при температуре 350–360 °С происходит дегидратация этанола:



а в присутствии меди при температуре 200–250 °С – его дегидрирование:



Селективность особенно ярко выражена у биокатализаторов. Большинство ферментов катализируют единственное превращение данного вещества или группу однотипных реакций. Например, каталаза – реакцию разложения пероксида водорода, а фермент карбоксипептидаза катализирует гидролиз полипептидов с образованием аминокислот.

Кроме того, *ферменты более чувствительны к внешним условиям и их изменениям.* Наибольшая активность биокатализаторов проявляется при температуре 30–50 °С в слабощелочных и слабощелочных средах. При температурах выше 70 °С, а также в сильнощелочных и сильнощелочных средах белок денатурирует и теряет каталитическую активность.

Малые нестехиометрические количества катализаторов могут значительно (иногда на несколько порядков) увеличить скорость химической реакции. Это обусловлено тем, что *катализатор направляет реакцию по принципиально новому пути, который отличается от некаталитического числом, природой промежуточных стадий и часто более низким значением энергии активации.*

А в уравнении Аррениуса энергия активации входит в показатель степени, поэтому даже *небольшое уменьшение энергии активации приводит к значительному увеличению константы скорости реакции* (удельной скорости). Наибольшее снижение энергии активации достигается в ферментативном катализе. Так, в реакции разложения пероксида водорода в присутствии фермента каталазы энергия активации понижается от 72 до 4–8 кДж/моль, что соответствует увеличению константы скорости реакции в 10^{13} раз.

Следует иметь в виду, что катализатор в равной степени изменяет скорости прямой и обратной реакции, влияет на время достижения химического равновесия, но не смещает его.

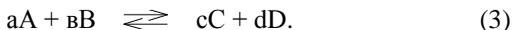
В пищевой технологии широко используется явление ферментативного катализа. С помощью ферментов удастся повысить сортность пищевого сырья, ускорить процессы производства готовых блюд, получить высокоценные виды пищевых продуктов при производстве хлебобулочных изделий, сыров, кисломолочных продуктов, пива и т. д.

2.3. Химическое равновесие

Обратимость реакций является одной из общих и принципиальных особенностей химических процессов. Строго говоря, *обратимыми, т. е. протекающими одновременно в прямом и обратном направлениях, являются любые химические реакции*. Однако для многих процессов обратная реакция может быть настолько медленной, что современными методами химического анализа ее трудно определить. Поэтому обратимостью реакций можно пренебречь. Эти реакции называют **практически необратимыми**. К ним условно относятся те процессы, при которых исходные вещества остаются в количествах, меньших 10^{-12} – 10^{-15} моль в дм^3 (меньше 10^{10} молекул). **Практически необратимыми считают обычно реакции, в результате которых один из образующихся продуктов выводится из сферы реакции (выпадает в виде осадка, выделяется в виде газа и т. д.)**.

Константа равновесия

Самопроизвольное протекание обратимых химических реакций происходит до некоторого предела. Рассмотрим, например, обратимую гомогенную реакцию, описываемую стехиометрическим уравнением:



По мере ее протекания концентрация реагентов будет уменьшаться, а концентрация продуктов – возрастать. Это приводит к одновременному уменьшению скорости прямой реакции и увеличению скорости обратной реакции. В конечном итоге наступит *такое состояние, при котором скорость прямой реакции станет равной скорости обратной и изменение состава реакционной смеси происходить не будет*. В таком случае говорят, что система находится в состоянии **химического динамического равновесия** ($\Delta G = 0$).

После наступления равновесия концентрации веществ (исходных, продуктов) при данных условиях остаются *неизменными*. Эти концентрации называют **равновесными**.

О степени протекания процесса можно судить на основании *закона действующих масс*, которому подчиняется система в состоянии равновесия:

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной (Гульдберг и Вааге, 1864–1867 гг).

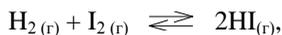
Эту величину называют константой равновесия и обозначают K_c . Так, для реакции (3) в состоянии равновесия выполняется соотношение:

$$K_c = \frac{C^c \cdot D^d}{A^a \cdot B^b},$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ A, B, C, D;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для выражения состояния равновесия при взаимодействии *между газообразными веществами* часто вместо концентраций используют *равновесные парциальные давления реагентов* \bar{P} , при этом константа равновесия *обозначается* K_p . Для равновесной газовой системы



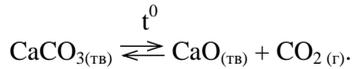
$$K_p = \frac{\bar{P}^2(HI)}{\bar{P}(H_2) \cdot \bar{P}(I_2)}.$$

Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и температуры.

Химическое равновесие в гетерогенных системах

Если равновесная система *гетерогенна* и содержит вещества в *конденсированном состоянии* (жидком или твердом), то их количества *не влияют* на равновесие. *И практически постоянные концентрации этих веществ не входят в правую часть выражения константы равновесия.*

В качестве примера рассмотрим термическое разложение карбоната кальция:



Выражения констант равновесия этой реакции имеют следующий вид:

$$K_c = [\text{CO}_2]; \quad K_p = \bar{P}(\text{CO}_2).$$

То есть *понятие константы равновесия сохраняет смысл для гетерогенных реакций до тех пор, пока хотя бы один из реагентов находится в фазе переменного состава.*

Принцип Ле Шателье

Химическое равновесие при постоянных внешних условиях (концентрации веществ, температуре, давлении и т. д.) сохраняется как угодно долго. Изменение хотя бы одного из условий ведет к нарушению равновесия. В системе происходят изменения до тех пор, пока вновь не установится равновесие, отвечающее уже новым условиям.

Влияние различных факторов на состояние химического равновесия качественно описывается *принципом смещения равновесия Ле Шателье*:

Если изменить условия, при которых система находится в состоянии равновесия, то равновесие смещается в направлении, способствующем ослаблению этого воздействия.

Принцип установил в 1884 году, обобщая частные закономерности, французский химик Анри Ле Шателье.

Практическое использование принципа смещения равновесия рассмотрим на примере синтеза аммиака:



При этом отдельно обсудим влияние на состояние равновесия изменения концентраций веществ, температуры и давления.

Влияние изменения концентрации

В равновесной системе, согласно принципу Ле Шателье, **увеличение** концентрации одного из веществ должно привести к смещению равновесия в направлении процесса, при котором количество этого вещества уменьшается. И, наоборот, **уменьшение** концентрации одного из компонентов приведет к смещению равновесия в сторону образования этого компонента.

То есть *увеличение концентрации исходных веществ и уменьшение концентрации продуктов сместят равновесие в сторону прямой реакции*. И наоборот.

В нашем примере можно увеличить выход аммиака (\rightarrow) введением дополнительных количеств азота и (или) водорода. А уменьшение концентрации азота (исходного вещества) вызовет смещение равновесия в сторону обратной реакции.

Влияние изменения температуры

Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а понижение температуры способствует его смещению в сторону экзотермической реакции.

Процесс образования аммиака является экзотермическим, поэтому при повышении температуры равновесие (4) сдвигается в сторону обратной реакции и выход аммиака уменьшается.

Отметим, что изменение температуры влияет на величину констант равновесий практически всех реакций. *Константы равновесия экзотермических реакций при повышении температуры уменьшаются, а константы равновесия эндотермических реакций – увеличиваются.*

Влияние изменения давления

При изменении давления равновесие заметно смещается лишь в том случае, когда в реакции принимают участие газообразные вещества. *При увеличении давления равновесие смещается в сторону реакции, которая сопровождается образованием меньшего числа моль газообразных веществ, а при понижении давления смещается в сторону образования большего числа моль. Если количество моль газообразных веществ в ходе реакции не изменяется, то изменение давления не влияет на положение равновесия.*

Из уравнения (4) видно, что прямая реакция протекает с уменьшением объема в два раза. Поэтому увеличение давления должно способствовать образованию аммиака, а уменьшение давления – его разложению.

Из всего вышесказанного видно, что *применение принципа Ле Шателье к обратимым химическим реакциям открывает путь к управлению химическими процессами в лаборатории и в промышленности.* Так, на основании этого принципа можно выбрать оптимальные условия синтеза аммиака, обеспечивающие его максимальный выход. Такими условиями будут высокое давление и, возможно, более низкая температура.

В заключение отметим, что общий принцип смещения равновесия можно применять и к таким обратимым реакциям, в которых компоненты находятся в разных агрегатных состояниях.

3. Примеры решения типовых задач

При решении задач этого раздела следует использовать справочные данные термодинамических свойств веществ, обратить внимание на размерность величин и число значащих цифр (до 0,01).

Пример 1. Для реакции, протекающей в газовой фазе,

$$\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 = 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$$

1. Рассчитайте тепловой эффект ΔH°_{298} .

Согласно первому следствию из закона Гесса,

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 4\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_4) - 3\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2);$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 4(-110,53) + 2(-241,81) - (-74,85) - 3(-393,51) = 329,64 \text{ кДж/моль.}$$

$\Delta H_{298}^{\circ} > 0$, следовательно, прямая реакция протекает с поглощением тепла (эндотермическая), а обратная реакция – с выделением тепла (экзотермическая).

2. Рассчитайте изменение энтропии ΔS_{298}° .

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 4S_{298}^{\circ}(\text{CO}) + 2S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - S_{298}^{\circ}(\text{CH}_4) - 3S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2);$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 4 \cdot 197,55 + 2 \cdot 188,72 - 186,27 - 3 \cdot 213,66 = 340,39 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Возрастание энтропии в ходе прямой реакции связано с увеличением числа частиц в газообразном состоянии в продуктах реакции ($\Delta n = 6 - 4 = 2$ моль).

3. Рассчитайте изменение энергии Гиббса ΔG_{298}° .

Рассчитать можно двумя способами:

а) по уравнению $\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \cdot \Delta S_{298}^{\circ}$,

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 329,64 - 298 \cdot 340,39 \cdot 10^{-3} = 228,20 \text{ кДж/моль,}$$

б) используя стандартные энергии Гиббса образования веществ,

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 4\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{CO}) + 2\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_4) - 3\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2);$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 4 \cdot (-137,18) + 2 \cdot (228,61) - (-50,85) - 3 \cdot (-394,37) = 228,14 \text{ кДж/моль.}$$

4. Определите направление процесса при стандартных условиях.

При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G_p, T < 0$).

При протекании прямой реакции энергия Гиббса возрастает ($\Delta G_{298}^{\circ} > 0$), а обратной – убывает ($\Delta G_{298}^{\circ} < 0$). Следовательно, при стандартных условиях реакция идет в сторону образования CH_4 и CO_2 .

5. Напишите выражение константы равновесия K_c .

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^4 [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CH}_4] [\text{CO}_2]^3},$$

где $[\text{CO}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_4]$ и $[\text{CO}_2]$ – равновесные концентрации веществ (моль/дм³).

6. Укажите, как нужно изменить:

а) концентрации веществ; б) давление; в) температуру, чтобы сместить равновесие в сторону продуктов реакции.

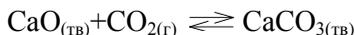
Согласно принципу Ле Шателье, для смещения равновесия в сторону продуктов реакции следует:

а) увеличить концентрации исходных веществ и уменьшить концентрации продуктов реакции;

б) понизить общее давление в системе (увеличив ее объем), так как прямая реакция протекает с образованием большего числа моль газообразных веществ ($\Delta n > 0$);

в) повысить температуру, так как прямая реакция эндотермическая ($\Delta H_{298}^\circ > 0$).

Пример 2. Для гетерогенной реакции



1. Напишите выражение константы равновесия K_c .

Для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ константа равновесия K_c выражается через концентрации только газообразных реагентов:*

$$K_c = \frac{1}{[\text{CO}_2]}.$$

* Справедливо в том случае, если жидкие или твердые вещества, участвующие в реакции, не образуют жидких или твердых растворов друг с другом или с газообразными компонентами реакции.

2. Укажите, как сместится равновесие реакции:

- а) при понижении температуры;
- б) при повышении давления;
- в) при изменении количества CaCO_3 в системе.

а) При понижении температуры равновесие сместится в сторону экзотермической реакции ($\Delta H_{298}^{\circ} < 0$).

Тепловой эффект данной реакции равен:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CaCO}_3) - \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CaO}) - \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CO}_2); \\ \Delta H_{298}^{\circ} &= -1206,83 + 635,09 + 393,51 = -178,23 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

$\Delta H_{298}^{\circ} < 0$, следовательно, при понижении температуры равновесие сместится вправо (прямая реакция).

б) При повышении давления (уменьшении объема системы) равновесие сместится вправо, в сторону образования меньшего числа моль газообразных веществ ($\Delta n < 0$), образуется дополнительное количество CaCO_3 .

в) Количество CaCO_3 в системе не оказывает влияния на состояние химического равновесия.

4. Вопросы для самоконтроля

1. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
2. Какие условия выбираются в качестве стандартных?
3. Что понимается под стандартной теплотой образования и энергией Гиббса образования веществ?
4. В чем заключается закон Гесса? Какое из него вытекает следствие?
5. Что характеризует энтропия? Как она зависит от агрегатного состояния вещества и температуры?
6. Как определяется направление процесса при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$?
7. Что такое химическое равновесие?
8. От каких факторов зависит константа равновесия?
9. В чем заключается принцип Ле Шателье?

10. Что понимается под скоростью химической реакции, от каких факторов она зависит?

11. Как формулируется основной постулат химической кинетики? Каков физический смысл константы скорости реакции?

12. Что такое порядок и молекулярность реакции?

13. Как зависит скорость реакции от температуры? Что означает термин «энергия активации»?

14. Какие виды катализа различают и каков механизм действия катализаторов?

5. Тесты для самоконтроля по разделу «Закономерности протекания химических реакций»

1. Реакция является экзотермической, если

- 1) $\Delta H > 0$; 2) $\Delta G > 0$; 3) $\underline{\Delta H < 0}$; 4) $\Delta G < 0$.

2. Энтропия увеличивается для реакции

- 1) $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$;
 2) $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$;
 3) $\underline{2\text{CH}_4_{(г)} = \text{C}_2\text{H}_2_{(г)} + 3\text{H}_2_{(г)}}$;
 4) $2\text{H}_2_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$.

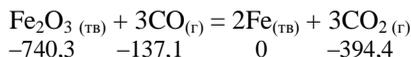
3. Для расчета теплового эффекта химической реакции используется

- 1) правило Вант-Гоффа; 3) уравнение Аррениуса;
 2) закон Гесса; 4) не знаю.

4. Условием самопроизвольного протекания прямой реакции при постоянной температуре и давлении является

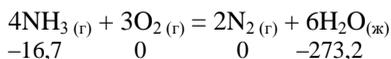
- 1) $\Delta G = 0$; 2) $\Delta G > 0$; 3) $\underline{\Delta G < 0}$; 4) $\Delta S > 0$.

5. Исходя из значений $\Delta G_{f, 298}^0$ веществ (приведены под формулами в уравнении реакции, кДж/моль), рассчитайте ΔG_{298}^0 реакции



- 1) +17,8; 2) -31,6; 3) -73,4; 4) +35,6.

6. Определите направление протекания реакции при стандартных условиях (значения $\Delta G_{f, 298}^0$ веществ приведены под формулами в кДж/моль)



- 1) прямая; 3) система находится в равновесии;
 2) обратная; 4) не знаю.

7. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается

- 1) принципом Ле Шателье;
 2) уравнением Аррениуса;
 3) кинетическим уравнением реакции;
 4) законом Гесса.

8. Вещества, понижающие энергию активации и увеличивающие скорость химической реакции, называются

- 1) ускорители; 3) стимуляторы;
 2) ингибиторы; 4) катализаторы.

9. Выражение K_C для реакции



- 1) $K_C = \frac{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}$; 2) $K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}$;
 3) $K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$; 4) $K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{HCl}]^4}$.

10. Как необходимо изменить давление (P) и температуру (T), чтобы увеличить выход продуктов реакции?



- 1) T↓, P↓; 2) T↑, P↓; 3) T↓, P↑; 4) P↑, T↑.

Раздел 4. РАСТВОРЫ

Теоретическая часть

До сих пор мы говорили об отдельных, индивидуальных веществах. Теперь мы перейдем к рассмотрению многокомпонентных систем, состоящих из двух или нескольких веществ. *Наиболее распространенными многокомпонентными системами, встречающимися в природе, используемыми в промышленности и в лабораторной практике, являются растворы. Воздух представляет собой газообразный раствор, содержащий азот, кислород, оксид углерода (IV) и другие газы. Морская вода – это жидкий раствор различных солей в воде. Многие сплавы металлов являются твердыми растворами.*

Истинным раствором называют однородную гомогенную систему из двух или нескольких веществ, в которой компоненты находятся в виде молекул или ионов. Размер частиц в таких растворах имеет величину $\approx 10^{-10}$ м, поэтому они не могут быть обнаружены ни невооруженным глазом, ни с помощью микроскопа.

Как указано выше, растворы могут быть в любом агрегатном состоянии – твердом, жидком или газообразном состоянии. *В химии и технологии обычно приходится встречаться с жидкими растворами.* Поэтому в данном курсе ограничимся рассмотрением только таких растворов.

1. Основные понятия

Условно принято, что любой раствор состоит из *растворителя и одного или нескольких растворенных веществ.* В случаях, когда раствор приготовлен из жидкости и твердого вещества, *растворителем является жидкость. Наиболее распространенный растворитель – вода.* Если раствор представляет собой смесь жидкостей, то *растворителем принято считать ту жидкость, которая содержится в большем количестве.*

Способность вещества растворяться в данной жидкости всегда ограничена. *Количество вещества, которое может рас-*

твориться при данной температуре в определенном количестве растворителя, называется **растворимостью**.

Существует несколько способов выражения растворимости: г или моль растворенного вещества в 1 дм³ раствора, г вещества в 100 г растворителя и другие. Сведения о растворимости различных веществ в воде при определенной температуре помещены в таблицы. Растворимость разных веществ в воде может различаться очень сильно. Так, например, при температуре 25 °С растворимость хлорида натрия составляет 36 г в 100 г воды, а растворимость хлорида серебра равна лишь 0,00014 г в 100 г воды (**коэффициент растворимости**).

Растворение – самопроизвольный процесс, который характеризуется уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). При добавлении твердого кристаллического вещества в раствор процесс его растворения будет происходить до состояния насыщения (образования насыщенного раствора). В такой системе устанавливается динамическое равновесие двух противоположных по направлению процессов: переход вещества в растворенное состояние и переход вещества из раствора в осадок. При этом $\Delta G = 0$.

Из сказанного следует, что **концентрация вещества в насыщенном растворе равна его растворимости**, концентрация ненасыщенного раствора всегда меньше величины растворимости.

Часто растворы подразделяют на **разбавленные** и **концентрированные**. Такое деление, однако, является условным. Например, концентрированная серная кислота содержит 98 % H₂SO₄, а концентрированный раствор хлороводородной кислоты лишь 36 % HCl. Условно разбавленными можно считать те растворы, в 1 дм³ которых содержится не более 1 моль растворенного вещества.

В любом растворе можно выделить три различных типа взаимодействия:

- а) между частицами растворителя;
- б) частиц растворенного вещества с частицами растворителя;
- в) между частицами растворенного вещества.

Первые два типа характерны для любого раствора. Третий становится существенным при значительной концентрации растворенного вещества. В разбавленном растворе при низкой концентрации растворенного вещества частицы последнего практиче-

ски не встречаются друг с другом, и их взаимодействие практически не оказывает влияние на свойства раствора. **Такие растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворенного вещества, называют предельно разбавленными.**

В дальнейшем при рассмотрении поведения веществ в **водных растворах** будем условно предполагать, что они являются предельно разбавленными.

Большое значение для химии и технологии имеют состав растворов и способы его выражения, к рассмотрению которых мы переходим.

1.1. Способы выражения количественного состава двухкомпонентных водных растворов

Количественный состав растворов можно выразить различными способами. Чаще всего это делают с помощью долей, концентраций и физических величин.

Массовая доля вещества $\omega(X)$, выраженная в процентах, показывает, какая масса растворенного вещества (г) содержится в 100 г раствора. Если $\omega(\text{NaCl}) = 20 \%$, это значит, что в 100 г раствора содержится 20 г NaCl.

Чтобы рассчитать массовую долю, необходимо разделить массу растворенного вещества $m(X)$ на массу раствора m_p и выразить это отношение в процентах:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_p} \cdot 100 \%$$

При решении задач необходимо помнить, что масса раствора равна сумме масс растворенного вещества и растворителя (H_2O): $m_p = m(X) + m(\text{H}_2\text{O})$.

Молярная доля растворенного вещества – это отношение количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе. Обозначается молярная доля $\chi(X)$, величина безразмерная:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

Концентрации

Молярная концентрация вещества $C(X)$ выражается количеством растворенного вещества (моль), содержащегося в 1 дм^3 раствора.

Если $C(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$, то это значит, что в 1 дм^3 раствора содержится $0,5 \text{ моль K}_2\text{SO}_4$.

Расчет молярной концентрации можно выполнить по формулам, где V_p – объем раствора:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V_p} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_p} \quad [\text{моль/дм}^3].$$

Молярная концентрация эквивалентов вещества $C_{\text{эkv}}(X)$ выражается количеством растворенного вещества эквивалентов (моль) в 1 дм^3 раствора.

Если $C_{\text{эkv}}(\text{NaNO}_3) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$, то $0,2 \text{ моль эквивалентов NaNO}_3$ содержится в 1 дм^3 раствора.

Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов можно по формулам:

$$C_{\text{эkv}}(X) = \frac{n_{\text{эkv}}(X)}{V_p} = \frac{m(X)}{M_{\text{эkv}}(X) \cdot V_p} \quad [\text{моль/дм}^3].$$

Чтобы вспомнить $n_{\text{эkv}}(X)$, $M_{\text{эkv}}(X)$, обратитесь к разделу 1 «Основные понятия и законы химии».

Моляльность раствора $B(X)$ – это физическая величина, которая определяется количеством растворенного вещества (моль), содержащегося в 1 кг растворителя (H_2O).

Если $B(\text{NaOH}) = 1,2 \text{ моль/кг}$, то это значит, что $1,2 \text{ моль NaOH}$ содержится в $1 \text{ кг H}_2\text{O}$.

Расчет моляльности раствора можно выполнить по следующим формулам:

$$B(X) = \frac{n(X)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \quad [\text{моль/кг}].$$

1.2. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определите молярную долю, моляльность, молярную концентрацию карбоната натрия в водном растворе с массовой долей растворенного вещества 13 % (плотность раствора 1,135 г/см³).

<p>Дано: $W(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 13 \%$ $\rho = 1,135 \text{ г/см}^3$ $\chi(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$ $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$ $B(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$</p>	<p>Решение: Массовая доля карбоната натрия в % показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора, т. е. $m_p = 100 \text{ г}$; $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 13 \text{ г}$, тогда $m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100 \text{ г} - 13 \text{ г} = 87 \text{ г}$.</p>
--	---

Молярная доля растворенного вещества в растворе выражается отношением количества вещества карбоната натрия к общему количеству веществ в растворе:

$$\chi(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{n(\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(\text{H}_2\text{O})}, \text{ а}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{13 \text{ г}}{106 \text{ г/моль}} = 0,12 \text{ моль},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{87 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 4,8 \text{ моль}.$$

Тогда

$$\chi(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,12}{0,12 + 4,8} = \frac{0,12}{4,92} = 0,024.$$

Моляльность карбоната натрия в растворе равна отношению числа моль этого вещества к массе воды в кг:

$$B(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,12 \text{ моль}}{0,087 \text{ кг}} = 1,38 \text{ моль/кг}.$$

Молярную концентрацию растворенного вещества получим из выражения:

$$C(\text{NaCO}_3) = \frac{n(\text{NaCO}_3)}{V_p}, \text{ где}$$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho} = \frac{100 \text{ г}}{1,135 \text{ г/см}^3} = 88,1 \text{ см}^3 = 0,881 \text{ дм}^3;$$

$$C(\text{NaCO}_3) = \frac{0,12 \text{ моль}}{0,881 \text{ дм}^3} = 1,36 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 2. Вычислите массовую долю, молярную концентрацию эквивалентов растворенного вещества в растворе, полученном при растворении 24 г гидроксида натрия в 176 см³ воды (плотность раствора 1,045 г/см³).

Дано:

$$\begin{aligned} m(\text{NaOH}) &= 24 \text{ г} \\ V(\text{H}_2\text{O}) &= 176 \text{ см}^3 \\ \rho &= 1,045 \text{ г/см}^3 \\ \rho(\text{H}_2\text{O}) &= 1 \text{ г/см}^3 \end{aligned}$$

$$W(\text{NaOH}) - ?$$

$$C(\text{NaOH}) - ?$$

$$C_{\text{экв}}(\text{NaOH}) - ?$$

Тогда

Решение:

Находим массовую долю гидроксида натрия в растворе:

$$W(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_p} \cdot 100 \%,$$

$$\begin{aligned} m_p &= m(\text{NaOH}) + m(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= m(\text{NaOH}) + \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 24 \text{ г} + 1 \text{ г/см}^3 \cdot 176 \text{ см}^3 = 200 \text{ г}. \end{aligned}$$

$$W(\text{NaOH}) = \frac{24 \text{ г}}{200 \text{ г}} \cdot 100 \% = 12 \%.$$

Рассчитываем молярную концентрацию растворенного вещества в растворе по формуле:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V_p}, \quad \text{где}$$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho} = \frac{200 \text{ г}}{1,045 \text{ г/см}^3} = 0,191 \text{ дм}^3.$$

Следовательно,

$$C(\text{NaOH}) = \frac{24 \text{ г}}{40 \text{ г/моль} \cdot 0,191 \text{ дм}^3} = 3,14 \text{ моль/дм}^3.$$

Вычисляем молярную концентрацию эквивалентов NaOH в растворе:

$$C_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = z \cdot C(\text{NaOH}),$$

где z – число эквивалентности, равное кислотности основания.

$$C_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = 1 \cdot 3,14 \text{ моль/дм}^3 = 3,14 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 3. Определите объем водного раствора гидроксида калия с массовой долей растворенного вещества 20 % (плотность раствора 1,19 г/см³), необходимый для приготовления 0,5 кг раствора с молярной концентрацией гидроксида калия 0,2 моль/дм³ (плотность раствора 1,008 г/см³).

Дано:

$$W_1(\text{KOH}) = 20 \%$$

$$\rho_1 = 1,19 \text{ г/см}^3$$

$$m_{p2} = 0,5 \text{ кг} = 500 \text{ г}$$

$$C_2(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$$

$$\rho_2 = 1,008 \text{ г/см}^3$$

$$V_{p1} = ?$$

Решение:

По условию задачи следует приготовить заданный раствор гидроксида калия из его более концентрированного раствора. В этом случае неизменной величиной остается масса растворенного вещества – $m(\text{KOH})$.

Находим массу гидроксида калия, необходимую для приготовления заданного раствора, из формулы:

$$C_2(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH}) \cdot V_{p_2}};$$

$$m(\text{KOH}) = C_2(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot V_{p_2}, \text{ где}$$

$$V_{p_2} = \frac{m_{p_2}}{\rho_2} = \frac{500 \text{ г}}{1,008 \text{ г/см}^3} = 496 \text{ см}^3 = 0,496 \text{ дм}^3.$$

Тогда

$$m(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3 \cdot 56 \text{ г/моль} \cdot 0,496 \text{ дм}^3 = 5,55 \text{ г.}$$

Вычисляем массу исходного раствора гидроксида калия (m_{p_1}) с массовой долей 20 %, содержащего 5,55 г гидроксида калия, из формулы:

$$W_1(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{m_{p_1}} \cdot 100 \%;$$

$$m_{p_1} = \frac{m(\text{KOH})}{W_1(\text{KOH})} \cdot 100 \% = \frac{5,55}{20 \%} \cdot 100 \% = 27,75 \text{ г.}$$

Определяем объем исходного раствора V_{p_1} :

$$V_{p_1} = \frac{m_{p_1}}{\rho_1} = \frac{27,75 \text{ г}}{1,19 \text{ г/см}^3} = 23,32 \text{ см}^3.$$

Пример 4. К 100 см^3 водного раствора серной кислоты с массовой долей растворенного вещества 96 % (плотность раствора $1,84 \text{ г/см}^3$) прибавили 400 см^3 воды. Плотность полученного раствора $1,225 \text{ г/см}^3$. Определите массовую долю и молярную концентрацию эквивалентов серной кислоты в этом растворе.

Дано:

$$\begin{aligned}
 V_{p_1} &= 100 \text{ см}^3 \\
 W_1(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 96 \% \\
 \rho_1 &= 1,84 \text{ г/см}^3 \\
 V(\text{H}_2\text{O}) &= 400 \text{ см}^3 \\
 \rho_2 &= 1,225 \text{ г/см}^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_2(\text{H}_2\text{SO}_4) &= ? \\
 \text{Сэкв}_2(\text{H}_2\text{SO}_4) &= ?
 \end{aligned}$$

Решение:

При разбавлении растворов масса растворенного вещества остается постоянной. Поэтому находим $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в исходном растворе из формулы:

$$\begin{aligned}
 W_1(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{p_1}} \cdot 100 \%, \\
 m_{p_1} &= \rho_1 \cdot V_{p_1} = 1,84 \text{ г/см}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 = 184 \text{ г};
 \end{aligned}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{W_1(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{p_1}}{100\%} = \frac{96\% \cdot 184 \text{ г}}{100\%} = 176,64 \text{ г}.$$

После разбавления масса раствора m_{p_2} увеличилась на массу прибавленной воды:

$$\begin{aligned}
 m_{p_2} &= m_{p_1} + m(\text{H}_2\text{O}), \text{ а} \\
 m(\text{H}_2\text{O}) &= \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/см}^3 \cdot 400 \text{ см}^3 = 400 \text{ г};
 \end{aligned}$$

поэтому

$$m_{p_2} = 184 \text{ г} + 400 \text{ г} = 584 \text{ г}.$$

Вычисляем массовую долю серной кислоты в полученном растворе:

$$W_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{p_2}} \cdot 100\% = \frac{176,64 \text{ г}}{584 \text{ г}} \cdot 100\% = 30,25\%.$$

Молярная концентрация эквивалентов определяется количеством моль эквивалентов растворенного вещества в 1 дм^3 раствора:

$$C_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{P}_2}};$$

$$n_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4)};$$

$$M_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль};$$

$$n_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{176,64 \text{ г}}{49 \text{ г/моль}} = 3,59 \text{ моль};$$

$$V_{\text{P}_2} = \frac{m_{\text{P}_2}}{\rho_{\text{P}_2}} = \frac{584 \text{ г}}{1,225 \text{ г/см}^3} = 476,7 \text{ см}^3 = 0,477 \text{ дм}^3.$$

Тогда

$$C_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{3,59 \text{ моль}}{0,477 \text{ дм}^3} = 7,53 \text{ моль / дм}^3.$$

1.3. Вопросы для самоконтроля

1. Какие системы называют растворами?
2. Как изменяются энтальпия и энтропия при растворении веществ?
3. Какой величиной характеризуют растворимость вещества?
4. Назовите способы выражения количественного состава растворов.
5. Охарактеризуйте каждый из способов выражения количественного состава растворов: массовую долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов, молярность и молярную долю растворенного вещества в растворе.

1.4. Тесты для самоконтроля по теме «Растворы»

1. На какие виды по агрегатному состоянию делятся растворы?
 - 1) Жидкие и твердые;

- 2) жидкие, твердые, газообразные;
 3) твердые и газообразные;
 4) жидкие.

2. Формула, по которой рассчитывается молярная концентрация (моль/дм³) растворенного вещества, C(X), в растворе

- 1) $\frac{m(X)}{m_p} \cdot 100\%$; 2) $\frac{n(X)}{m(H_2O)}$; 3) $\frac{n(X)}{V_p}$; 4) $\frac{n_{\text{ЭКВ}}(X)}{V_p}$.

3. Массовая доля (%) растворенного вещества в растворе $\omega(X)$, полученном при растворении 60 г нитрата натрия (NaNO₃) в 240 г воды, равна

- 1) 15; 2) 20; 3) 25; 4) 30.

4. Масса (г) сульфата натрия в 300 см³ раствора с молярной концентрацией C(Na₂SO₄) = 0,5 моль/дм³

- 1) 23,20; 2) 20,30; 3) 21,30; 4) 27,20.

5. Молярная концентрация эквивалентов (моль/дм³) серной кислоты C_{ЭКВ}(H₂SO₄) в растворе с молярной концентрацией 0,25 моль/дм³

- 1) 0,50; 2) 0,25; 3) 0,75; 4) 0,40.

6. Моляльность фтороводорода (моль/кг) в водном растворе с массовой долей вещества $\omega(HF) = 10\%$

- 1) 5,30; 2) 5,56; 3) 2,60; 4) 5,20.

7. Формула, по которой рассчитывается моляльность (моль/кг) растворенного вещества B(X) в растворе

- 1) $\frac{n(X)}{V_p}$; 3) $\frac{m(X)}{m_p} \cdot 100\%$;
 2) $\frac{n(X)}{m(H_2O)}$; 4) $\frac{n_{\text{ЭКВ}}(X)}{V_p}$.

8. Масса (г) нитрата натрия в 0,5 кг раствора с массовой долей $\omega(NaNO_3) = 20\%$

- 1) 50; 2) 100; 3) 150; 4) 200.

9. Молярная концентрация (моль/дм³) серной кислоты в растворе, содержащем 49 г H₂SO₄ в 5 дм³, равна

- 1) 0,2; 2) 0,3; 3) 0,1; 4) 0,5.

10. Массовая доля (%) хлороводорода HCl в растворе, полученном при растворении 40 дм³ хлороводорода (н. у.) в 200 г воды

- 1) 23,15; 2) 26,75; 3) 24,57; 4) 30,52.

2. Растворы электролитов

Теоретическая часть

Электролиты – это вещества, растворы и расплавы которых содержат заряженные частицы – ионы (катионы и анионы).

Важной особенностью растворов электролитов является способность проводить электрический ток. В отличие от металлов – *проводников первого рода с электронной проводимостью*, электролиты относятся к *проводникам второго рода с ионной проводимостью*. Если приложить к раствору электролита постоянное напряжение, то положительно заряженные ионы станут перемещаться в направлении отрицательно заряженного катода, а отрицательно заряженные ионы – в направлении положительно заряженного анода. В результате этого через раствор пойдет электрический ток.

Способность раствора электролита проводить электрический ток характеризуется *удельной электропроводностью*. Она является величиной, обратной электрическому сопротивлению.

Процесс образования сольватированных ионов при растворении электролитов называют *электролитической диссоциацией*. Следует отметить, что термин «электролитическая диссоциация» не вполне точен. У многих веществ ионы уже существуют в твердом состоянии и происходит только их переход в раствор за счет взаимодействия с растворителем. Роль растворителя заключается в разрушении электролита, сольватации образующихся ионов и создании условий для разобщения ионов

противоположного знака. Чем полярнее молекулы растворителя, тем легче протекает электролитическая диссоциация (самый полярный растворитель – вода).

Вещества, которые в растворах и расплавах находятся в виде молекул, называются **неэлектролитами**. Они не проводят электрический ток. Неэлектролитами являются многие органические вещества, например: глюкоза, спирты, мочевины, ацетон, бензол и др.

Далее будем рассматривать водные растворы электролитов.

2.1. Сильные электролиты

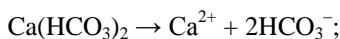
Электролиты в растворах подразделяются на **сильные** и **слабые**. Критерием для классификации электролитов является их полная или частичная диссоциация.

Если электролит в растворе диссоциирован нацело, т. е. находится только в виде гидратированных ионов, то его называют сильным.

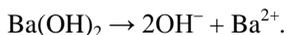
Процесс диссоциации сильных электролитов **необратимый**.

К сильным электролитам, **если растворителем является вода**, относятся:

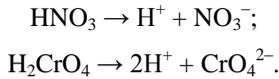
1. Соли (средние, кислые, основные).



2. Растворимые основания щелочных металлов LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH и щелочно-земельных металлов Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.



3. Следующие кислоты – HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₂CrO₄, H₂Cr₂O₇, HMnO₄ и др.

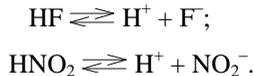


2.2. Слабые электролиты

В водных растворах слабых электролитов одновременно присутствуют гидратированные ионы и недиссоциированные молекулы, между которыми устанавливается динамическое равновесие. Процесс диссоциации обратимый и равновесный.

Слабыми электролитами ***в водных растворах*** являются:

1. Кислоты – HF, HCN, H₂S, H₂Se, H₂CO₃, HNO₂, H₃PO₄, H₂SO₃, HClO, HBrO, HIO, CH₃COOH и др.

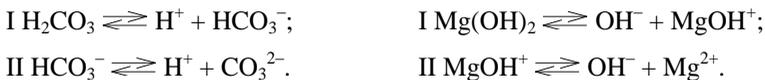


2. Следующие основания – Mg(OH)₂, Cr(OH)₂, Mn(OH)₂, Fe(OH)₂, NH₄OH и др.



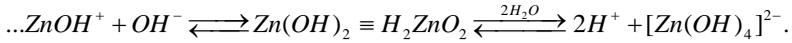
3. Амфотерные гидроксиды – Be(OH)₂, Al(OH)₃, Pb(OH)₂, Sn(OH)₂, Cr(OH)₃, Fe(OH)₃, Zn(OH)₂ и др.

Многоосновные слабые кислоты (H₂CO₃, H₂S, H₃PO₄, H₂SO₃...) и многокислотные основания (Mg(OH)₂, Fe(OH)₂, Cr(OH)₂, Cu(OH)₂...) *диссоциируют ступенчато*, т. е. в несколько стадий. Например, в водных растворах угольной кислоты и гидроксида магния (основания) устанавливаются следующие равновесия:



Способность таких электролитов к ступенчатой диссоциации объясняет образование кислых и основных солей.

А амфотерные гидроксиды в водных растворах могут одновременно диссоциировать и по основному, и по кислотному типам. Примером может служить диссоциация гидроксида цинка, в растворе которого устанавливается следующее равновесие:



В кислой среде это равновесие смещается влево, а в щелочной – вправо.

Следует иметь в виду, что деление электролитов на сильные и слабые в значительной мере условно. В зависимости от условий (природы растворителя, температуры, давления и т. д.) один и тот же электролит может относиться к разным группам. Например, хлороводород в разбавленном водном растворе – сильный электролит, растворенный в безводной уксусной кислоте – слабый электролит, а в бензоле – неэлектролит.

Количественные характеристики процессов диссоциации слабых электролитов

Степень электролитической диссоциации, α – это доля продиссоциированных на ионы молекул. Она выражается в процентах или в долях от единицы (в расчетах). Если общее число молекул растворенного вещества N_0 или общую молярную концентрацию C_0 взять за единицу, то:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{C_{\text{дисс.}}}{C_0},$$

где $N_{\text{дисс.}}$ – число продиссоциированных молекул;

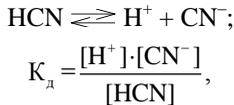
$C_{\text{дисс.}}$ – молярная концентрация продиссоциированных молекул.

Степень диссоциации слабых электролитов $0 < \alpha < 1$. *При разбавлении раствора степень диссоциации увеличивается и в пределе стремится к единице.*

Поскольку процесс диссоциации слабых электролитов является *обратимым и равновесным*, то его можно охарактеризо-

вать константой химического равновесия, называемой в данном случае **константой диссоциации**, K_d .

Она равна *отношению произведения равновесных молярных концентраций продуктов диссоциации к равновесной молярной концентрации исходных частиц*. Например, для процесса диссоциации циановодородной кислоты **в водном растворе**:



где $[\text{H}^+]$, $[\text{CN}^-]$, $[\text{HCN}]$ – равновесные молярные концентрации частиц.

Как любая константа равновесия, K_d зависит только от природы электролита и температуры. Чем больше значение K_d для данного электролита, тем больше ионов образуется при его диссоциации.

Константы диссоциации слабых электролитов в водных растворах при 298 К измерены и сведены в справочные таблицы (табл. 7).

Константа и степень электролитической диссоциации количественно взаимосвязаны. Эта связь математически выражается **законом разведения (разбавления)**, впервые сформулированным В. Оствальдом:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C(X),$$

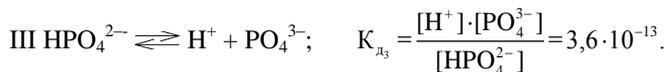
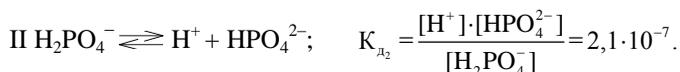
где $C(X)$ – исходная молярная концентрация слабого электролита.

Это уравнение получено для бинарных электролитов, т. е. диссоциирующих на два иона. При очень малой степени диссоциации ($\alpha \ll 1$) выражение $(1 - \alpha)$ близко к единице, следовательно, для приближенных расчетов

$$K_d = \alpha^2 C(X) \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C(X)}}.$$

Полученная формула позволяет определять степень диссоциации слабых электролитов при различных концентрациях их водных растворов.

В случае ступенчатой диссоциации многоосновных кислот и многокислотных оснований каждая стадия характеризуется константой диссоциации и степенью диссоциации. Так, для трехосновной ортофосфорной кислоты в водном растворе имеем:



То есть при ступенчатой диссоциации константа равновесия каждой последующей стадии значительно меньше, чем предыдущая: $K_{\text{д}_1} > K_{\text{д}_2} > K_{\text{д}_3}$.

Таблица 7

Константы диссоциации слабых кислот и оснований
в водных растворах при 298 К

Формула	Константа диссоциации	
	$K_{\text{д}_1}$	$K_{\text{д}_2}$
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	
HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	
HCOOH	$2,0 \cdot 10^{-4}$	
HClO	$2,8 \cdot 10^{-8}$	
HF	$6,7 \cdot 10^{-4}$	
H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$
H_2S	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$

2.3. Диссоциация воды

Химически чистая вода является слабым электролитом. Процесс ее диссоциации можно описать *упрощенным* уравнением:



Константа диссоциации воды при температуре 25 °С:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \quad (1)$$

Степень диссоциации воды очень мала ($1,7 \cdot 10^{-9}$), поэтому равновесную молярную концентрацию молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно приравнять к общей концентрации воды:

$$[\text{H}_2\text{O}] = C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55,5 \text{ моль/дм}^3.$$

Объединив постоянные величины в левой части уравнения (1) и обозначив их произведение $K_{\text{H}_2\text{O}}$, получим:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

а при температуре 25 °С:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}.$$

В чистой воде, а также в любом водном растворе произведение равновесных молярных концентраций ионов H^+ и OH^- – величина постоянная, называемая *ионным произведением воды*.

Поэтому

– в чистой воде или нейтральном растворе

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

– в кислой среде

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/дм}^3 \quad ([\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ моль/дм}^3);$$

– в щелочной среде

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/дм}^3 \quad ([\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ моль/дм}^3).$$

2.4. Водородный показатель. Индикаторы

Обычно для характеристики кислотности растворов применяют величину рН, называемую *водородным показателем*. рН определяют как *отрицательный десятичный логарифм равновесной молярной концентрации ионов водорода*:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

По аналогии и *гидроксильный показатель*:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Для любого водного раствора

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Из сказанного следует, что в *нейтральных растворах* $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. **В кислых растворах** $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$. Если же *реакция среды в растворе щелочная*, то $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$.

В аналитической практике редко приходится работать с растворами, рН которых выходит из интервала 1÷14. В случае более кислых или более щелочных растворов значениями рН, как правило, не пользуются и характеризуют кислотность содержанием кислоты или щелочи в растворе.

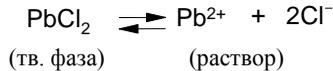
Водородный показатель растворов можно измерить. Для этого используются приборы, называемые рН-метрами. А простейший способ приближенной оценки рН – применение *индикаторов – веществ, окраска растворов которых зависит от кислотности среды* (рН). Например, в воде такой раствор ин-

дикатора *лакмуса имеет фиолетовую окраску, в кислой среде – красную, а в щелочной – синюю*. Для каждого индикатора (лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин и др.) существует диапазон рН, в котором наблюдается изменение окраски.

Водородный показатель имеет важное значение в жизнедеятельности организмов, в химической технологии, в пищевой промышленности, в производстве пива, мясных и молочных продуктов и т. д. Контроль качества продукции определяется по величине рН.

2.5. Произведение растворимости

Еще одним важным типом равновесий являются гетерогенные равновесия в насыщенных водных растворах малорастворимых сильных электролитов (солей). Если малорастворимый электролит $PbCl_2$ в водном растворе диссоциирует на катионы Pb^{2+} и анионы Cl^- , то при данной температуре между твердой фазой и раствором устанавливается равновесие:



То есть в насыщенный водный раствор переходит в единицу времени столько ионов, сколько их вновь возвращается в твердую фазу (осадок). Применим закон действующих масс к этому гетерогенному равновесию:

$$K_c = \frac{[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2}{[PbCl_2]} \text{ или } K_c \cdot [PbCl_2] = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2.$$

Так как концентрация твердой фазы $[PbCl_2]$ постоянна, то, следовательно, произведение $K_c \cdot [PbCl_2]$ является величиной постоянной при данной температуре. Ее называют произведением растворимости (ПР):

$$ПР = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2.$$

Таким образом, **ПР** – это произведение равновесных молярных концентраций ионов в насыщенном водном растворе малорастворимого сильного электролита, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Величины ПР некоторых солей при 298 К измерены и сведены в справочные таблицы.

Произведение растворимости характеризует растворимость соли: чем больше ПР, тем больше растворимость.

Из понятия ПР **вытекают условия образования и растворения осадков:**

- 1) $C_{Pb^{2+}} \cdot C_{Cl^-}^2 = ПР$, раствор является **насыщенным**;
- 2) $C_{Pb^{2+}} \cdot C_{Cl^-}^2 > ПР$, малорастворимая соль выпадает в осадок (**раствор перенасыщен**);
- 3) $C_{Pb^{2+}} \cdot C_{Cl^-}^2 < ПР$, происходит **растворение осадка малорастворимой соли**.

2.6. Реакции ионного обмена

Реакции обмена в водных растворах электролитов – это реакции между их ионами (точнее гидратированными ионами). Они протекают обычно с большой скоростью. И равновесие в них смещается в сторону малодиссоциированных слабых электролитов и малорастворимых веществ (осадков, газов).

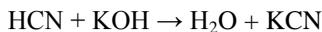
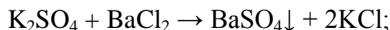
*Молекулярные уравнения не отражают химической сущности реакций ионного обмена. Поэтому для них составляются вспомогательные **ионно-молекулярные уравнения** по следующим правилам:*

1) *растворимые сильные электролиты записывают в виде отдельных составляющих их ионов;*

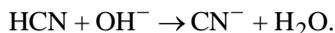
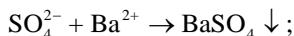
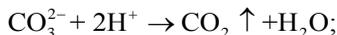
2) *малодиссоциированные слабые электролиты и малорастворимые вещества (осадки, газы) условно записываются в виде молекул, независимо от того, являются ли они исходными веществами или продуктами реакции.*

Например, молекулярные уравнения реакций:





в ионно-молекулярном виде следует записать так:



Ионы натрия, калия, хлора (Na^+ , K^+ , Cl^-) практически не принимают участия в приведенных выше реакциях и остаются в растворе в своем исходном состоянии.

В тех случаях, когда малодиссоциированные и малорастворимые вещества имеются как среди исходных веществ, так и среди образующихся, **равновесие смещается в направлении наиболее полного связывания ионов**. В третьем примере равновесие смещается в сторону образования молекул H_2O ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$), так как $K_d(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$.

2.7. Гидролиз солей

Гидролиз – это реакция ионного обмена между ионами соли и молекулами воды, сопровождающаяся образованием труднорастворимых и газообразных веществ (необратимый гидролиз) или малодиссоциированных частиц слабых электролитов (обратимый гидролиз) и, как правило, изменением рН. Характер процесса гидролиза зависит от природы кислоты и основания, от которых образована соль.

Целесообразно в первую очередь выделить *соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой* (NaNO_3 , K_2SO_4 , NaClO_4 , BaCl_2 и др.), которые **в водных растворах гидролизу не подвергаются**. Реакция среды раствора нейтральная, рН = 7.

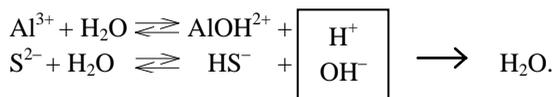
Необратимый гидролиз

Это особый случай гидролиза, когда разложение солей под действием воды *происходит полностью*.

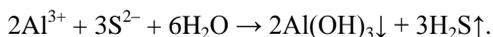
Необратимо гидролизуются соли, образованные трехкислотными амфотерными гидроксидами и летучими кислотами (H_2S , H_2CO_3) – Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$.

Например, в водном растворе сульфида алюминия Al_2S_3 одновременно присутствуют сульфид – анионы S^{2-} и катионы Al^{3+} . При существовании этих ионов в растворах порознь процесс гидролиза останавливается практически на первой ступени.

Если эти ионы одновременно присутствуют в одном растворе, то H^+ и OH^- взаимодействуют между собой с образованием малодиссоциированных молекул воды H_2O .



Это, в соответствии с принципом Ле Шателье, приводит к взаимному усилению гидролиза, смещению равновесий вправо и к образованию осадка амфотерного гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ и сероводорода H_2S :



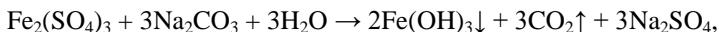
Молекулярное уравнение реакции:



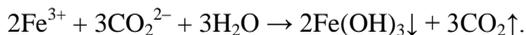
По тем же причинам при сливании водных растворов хлорида хрома (III) и сульфида натрия образуется осадок гидроксида хрома (III) и сероводород:



По этой же схеме взаимного усиления гидролиза взаимодействуют водные растворы солей алюминия, железа (III), хрома (III) и карбонатов щелочных металлов. Например:



ионно-молекулярное уравнение реакции:



Обратимый гидролиз

Рассмотрим возможные случаи обратимого гидролиза.

I. Соли, образованные *слабой кислотой* и *сильным основанием*, гидролизуются по аниону (An), в продуктах гидролиза – слабая одноосновная кислота или кислая соль слабой многоосновной кислоты, реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$.

Пример 1. Соль слабой одноосновной кислоты.

Молекулярное уравнение гидролиза



Пользуясь правилами составления ионно-молекулярных уравнений, запишем:



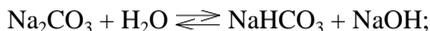
или



То есть анионы F^- с ионами водорода H^+ из воды образуют малодиссоциированные молекулы кислоты, а в растворе накапливаются ионы – OH^- . Реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$.

Пример 2. Соль слабой многоосновной кислоты.

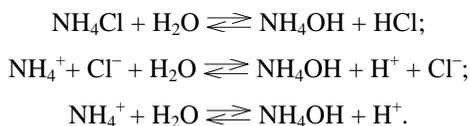
Гидролизу карбоната натрия соответствуют следующие молекулярное и ионно-молекулярное уравнения:



Карбонат натрия Na_2CO_3 обратимо гидролизуется по аниону CO_3^{2-} с образованием малодиссоциированных гидрокарбонат-анионов HCO_3^- и накоплением OH^- -ионов в растворе. Поэтому гидролиз протекает практически по первой ступени. Водный раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$).

II. Соли, образованные *слабым основанием* и *сильной кислотой*, гидролизуются по катиону (Kt), в продуктах гидролиза – слабое однокислотное основание или основная соль слабого многокислотного основания, реакция среды кислая, $\text{pH} < 7$.

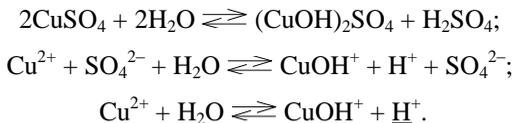
Пример 3. Соль слабого однокислотного основания:



Хлорид аммония гидролизуется по катиону, т. е. катионы NH_4^+ образуют с гидроксид-ионами из воды малодиссоциированные молекулы слабого однокислотного основания (NH_4OH), а в растворе накапливаются ионы H^+ . Водный раствор NH_4Cl имеет *кислую реакцию среды* ($\text{pH} < 7$).

Пример 4. Соль слабого многокислотного основания.

Рассмотрим гидролиз сульфата меди (II) в водном растворе. Такая соль обратимо гидролизуется по катиону (Cu^{2+}) с образованием малодиссоциированных гидроксокатионов CuOH^+ и накоплением ионов H^+ в растворе. Поэтому гидролиз CuSO_4 практически ограничивается первой ступенью:

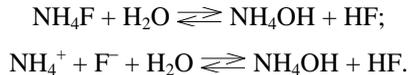


Водный раствор сульфата меди (II) имеет *кислую реакцию среды* ($\text{pH} < 7$).

III. Соли, образованные *слабым основанием* и *слабой кислотой, гидролизуются и по аниону, и по катиону.*

В качестве примера рассмотрим гидролиз в водном растворе фторида аммония. Эта соль образована слабым одноосновным основанием NH_4OH и слабой одноосновной кислотой HF .

Гидролизу NH_4F соответствуют следующие молекулярное и ионно-молекулярное уравнения:



Этот случай отличается тем, что в правой части уравнения находятся два слабых электролита. Поэтому, чтобы определить реакцию среды, необходимо сравнить константы диссоциации кислоты и основания:

$$K_{\text{д}}(\text{HF}) = 6,7 \cdot 10^{-4} > K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда следует, что реакция среды водного раствора NH_4F является *слабокислой*.

Количественно процесс обратимого гидролиза характеризуется константой гидролиза ($K_{\text{г}}$) и степенью гидролиза ($\alpha_{\text{г}}$).

Равновесие гидролиза, как любое химическое равновесие, можно описать такой величиной, как константа равновесия. Они для примеров (1) и (3) имеют вид:

$$K_{\text{с}} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-][\text{H}_2\text{O}]}; \quad K_{\text{с}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}.$$

В этих выражениях один из множителей $[\text{H}_2\text{O}]$ – равновесная концентрация молекул воды – практически мало меняется при гидролизе соли, вследствие чего ее условно можно считать постоянной. Умножив константы равновесия на $[\text{H}_2\text{O}]$, приходим к *выражениям констант гидролиза*:

$$\begin{aligned} \text{для фторида калия} \quad K_r &= \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]}; \\ \text{для хлорида аммония} \quad K_r &= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \end{aligned}$$

После замены в первом выражении

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]},$$

а во втором

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]},$$

Получаем:

$$K_r = \frac{[\text{HF}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{F}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}}(\text{HF})}; \quad (1)$$

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})}. \quad (3)$$

Константа гидролиза соли сильного основания и слабой одноосновной кислоты равна отношению ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ к константе диссоциации слабой кислоты, а константа гидролиза соли сильной кислоты и слабого однокислотного основания – отношению $K_{\text{H}_2\text{O}}$ к константе диссоциации слабого основания.

Константа гидролиза фторида аммония имеет вид:

$$K_r = \frac{[\text{HF}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{F}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}}(\text{HF}) \cdot K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})},$$

т. е. константа гидролиза соли слабого однокислотного основания и слабой одноосновной кислоты равна отношению ионного произведения воды к произведению их констант диссоциации.

В случае I степени гидролиза солей, образованных сильным основанием и слабой многоосновной кислотой (Na_2CO_3) или сильной кислотой и слабым многокислотным основанием (CuSO_4), соответствующие константы гидролиза определяются значением последней $K_{\text{Д}}$ слабой многоосновной кислоты или слабого многокислотного основания. Для карбоната натрия и сульфата меди (II) имеем:

$$K_{\text{r}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}; \quad K_{\text{r}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_2}(\text{Cu}(\text{OH})_2)}.$$

Следовательно, чем слабее кислота (основание), соль которой (которого) подвергается гидролизу, тем полнее он протекает. **Константа гидролиза соли** является **величиной постоянной при данной температуре**.

Степень гидролиза соли (α_{r}) характеризует глубину протекания процесса гидролиза. Она равна отношению количества вещества соли, подвергшейся гидролизу, к общему количеству растворенной соли.

Константа гидролиза (K_{r}) и степень гидролиза (α_{r}) связаны между собой выражением, аналогичным закону разбавления Оствальда:

$$K_{\text{r}} = \frac{\alpha_{\text{r}}^2}{1 - \alpha_{\text{r}}} \cdot C(\text{соли}).$$

При малых значениях степени гидролиза, когда $\alpha_{\text{r}} \ll 1$ и $(1 - \alpha_{\text{r}}) \approx 1$, формула принимает вид:

$$K_{\text{r}} = \alpha_{\text{r}}^2 \cdot C(\text{соли}) \quad \text{или} \quad \alpha_{\text{r}} = \sqrt{K_{\text{r}}/C(\text{соли})}.$$

Из этих уравнений следует, что **степень гидролиза соли зависит от концентрации раствора**:

- α_{r} уменьшается с повышением концентрации соли;
- α_{r} увеличивается при разбавлении раствора (уменьшении концентрации) и в пределе стремится к единице.

С увеличением температуры раствора и константа гидролиза, и степень гидролиза возрастают, поскольку гидролиз – процесс эндотермический.

Из вышесказанного следует, что усилению гидролиза способствует разбавление раствора соли, увеличение температуры, а также введение в раствор сильных кислот (гидролиз по An) или сильных оснований (гидролиз по Kt).

2.8. Примеры решения типовых задач

Пример 1. По какому признаку электролиты делятся на сильные и слабые? Составьте уравнения процессов диссоциации следующих электролитов в водных растворах: CH_3COOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, NaHCO_3 , MgOHCl .

Решение:

Различают сильные и слабые электролиты. Критерием деления электролитов на сильные и слабые является их полная или частичная диссоциация в водных растворах.

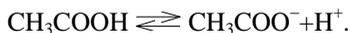
Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы нацело. Поэтому они в растворе находятся в виде ионов. Процесс диссоциации является необратимым.

Слабые электролиты диссоциируют частично. Они в растворе находятся в виде недиссоциированных молекул и гидратированных ионов, между которыми устанавливается динамическое равновесие.

а) Уксусная кислота CH_3COOH – слабый электролит. Уравнение процесса диссоциации в водном растворе можно записать следующим образом:



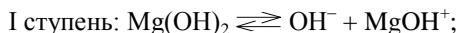
или в упрощенном варианте:



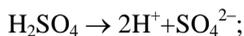
Равновесие диссоциации смещено влево, потому что в растворе слабого электролита преобладают недиссоциированные молекулы.

б) Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – слабый электролит, двухкислотное основание.

Диссоциация таких оснований протекает ступенчато:



в) Серная кислота H_2SO_4 , гидроксид стронция $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – сильные электролиты. Уравнения процессов диссоциации сильных электролитов в водном растворе как процессов необратимых записывают следующим образом:



г) Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 – кислая соль, сильный электролит, в водном растворе диссоциирует нацело:



д) Гидроксохлорид магния MgOHCl – основная соль, сильный электролит, в водном растворе диссоциирует нацело:



Пример 2. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции, протекающей при сливании водных растворов нитрата свинца (II) и иодида калия.

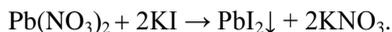
Решение:

Реакции ионного обмена в водных растворах электролитов – это реакции между их ионами (точнее гидратированными ионами). Они протекают обычно с большой скоростью. И равновесие в

них смещается в сторону малодиссоциированных молекул слабого электролита и малорастворимых веществ (осадков или газов).

В рассматриваемом примере равновесие реакции обмена смещено в сторону образования осадка малорастворимой соли иодида свинца (II).

1. Составим молекулярное уравнение взаимодействия водных растворов нитрата свинца (II) и иодида калия:

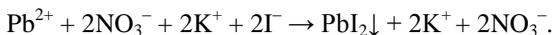


Молекулярные уравнения не отражают химической сущности реакций ионного обмена. Поэтому для них составляются вспомогательные ионно-молекулярные уравнения по следующим правилам:

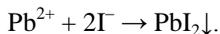
1) растворимые сильные электролиты записывают в виде отдельных составляющих их ионов;

2) малодиссоциированные слабые электролиты и малорастворимые вещества (осадки, газы) – в виде молекул, независимо от того, являются ли они исходными веществами или продуктами реакции.

2. Используя указанные правила, составим ионно-молекулярную схему реакции:



Исключив те ионы, которые не приняли участие в химическом взаимодействии, получим ионно-молекулярное уравнение:

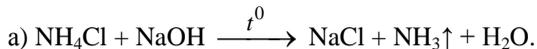


Пример 3. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций между водными растворами:

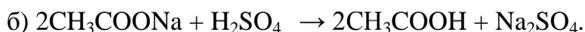
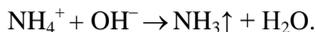
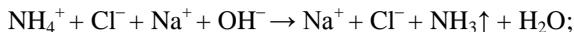
- а) хлорида аммония и гидроксида натрия (при нагревании);
- б) ацетата натрия и серной кислоты.

Решение:

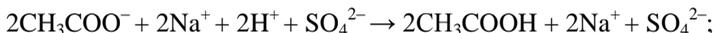
Действуем поэтапно, как и в предыдущем примере:



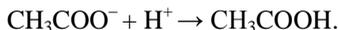
Равновесие реакции смещено в сторону образования малодиссоциированного вещества H_2O и газообразного аммиака NH_3 :



Равновесие рассматриваемой реакции смещено в сторону образования слабой уксусной кислоты CH_3COOH :



Разделив все коэффициенты в уравнении на 2, окончательно получаем:



Пример. 4 Вычислите степень диссоциации циановодородной кислоты в ее водном растворе с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³.

Решение:

Циановодородная кислота – слабый электролит. В ее водном растворе устанавливается равновесие:



Количественно процесс электролитической диссоциации таких электролитов можно охарактеризовать степенью диссоциации (α) и константой диссоциации (K_d), которые связаны соотношением (закон разбавления Оствальда):

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C(X),$$

где $C(X)$ – исходная молярная концентрация слабого электролита.

Если $\alpha \ll 1$, можно приближенно принять разность $(1 - \alpha)$, равной единице. Тогда

$$K_d = C(X) \cdot \alpha^2 \quad \text{и} \quad \alpha = \sqrt{K_d / C(X)}.$$

Величину K_d для водных растворов слабых электролитов при 298 К находим в справочнике. Так, $K_d(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$.

Вычисляем степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d(\text{HCN})}{C(\text{HCN})}} = \sqrt{\frac{4,9 \cdot 10^{-10}}{0,01}} = 2,2 \cdot 10^{-4}.$$

Пример 5. Определите равновесную молярную концентрацию катионов водорода в водном растворе азотистой кислоты с молярной концентрацией эквивалентов 0,01 моль/дм³.

Решение:

Азотистая кислота HNO_2 – слабый электролит. Согласно уравнению диссоциации $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$, равновесная молярная концентрация катионов водорода $[\text{H}^+]$ численно равна концентрации продиссоциировавших молекул кислоты.

Если исходная молярная концентрация азотистой кислоты – $C(\text{HNO}_2)$, то концентрация продиссоциировавших молекул, следовательно,

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C(\text{HNO}_2).$$

Так как степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d(\text{HNO}_2)}{C(\text{HNO}_2)}}, \text{ то}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_d(\text{HNO}_2)}{C(\text{HNO}_2)}} \cdot C(\text{HNO}_2) = \sqrt{\frac{K_d(\text{HNO}_2) \cdot C^2(\text{HNO}_2)}{C(\text{HNO}_2)}} =$$

$$= \sqrt{K_d(\text{HNO}_2) \cdot C(\text{HNO}_2)}.$$

$C(\text{HNO}_2)$ – молярную концентрацию азотистой кислоты в растворе – определяем из соотношения:

$$C_{\text{экв}}(\text{HNO}_2) = z \cdot C(\text{HNO}_2),$$

где z – ее основность.

Так как HNO_2 – одноосновная кислота, то

$$C(\text{HNO}_2) = C_{\text{экв}}(\text{HNO}_2) = 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$

Подставляя значения $K_d(\text{HNO}_2) = 4,0 \cdot 10^{-4}$ и $C(\text{HNO}_2)$, получаем:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_d(\text{HNO}_2) \cdot C(\text{HNO}_2)} = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ [моль/дм}^3\text{]}.$$

Пример 6. Рассчитайте значения pH водных растворов:
 а) азотной кислоты с молярной концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³;
 б) гидроксида натрия с молярной концентрацией $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Решение:

Для характеристики кислотности растворов применяют величину pH, водородный показатель:

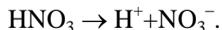
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

По аналогии определяют и pOH:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-],$$

где $[H^+]$ и $[OH^-]$ – равновесные молярные концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов.

а) HNO_3 – сильный электролит. В растворе полностью диссоциирует на ионы:



Из 1 моль HNO_3 образуется 1 моль H^+ . Следовательно, молярная концентрация ионов H^+ численно равна молярной концентрации HNO_3 в растворе ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³). Тогда

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-5} = -(\lg 2 + \lg 10^{-5}) = 4,7.$$

б) В растворе сильный электролит $NaOH$ диссоциирован нацело:



1 моль $NaOH$ дает 1 моль OH^- , следовательно, молярная концентрация ионов OH^- численно равна молярной концентрации $NaOH$ в растворе ($2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³).

Находим величину pOH :

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 2,5 \cdot 10^{-5} = -(\lg 2,5 + \lg 10^{-5}) = 4,6.$$

Затем рассчитываем значение pH :

$$\begin{aligned} pH + pOH &= 14; \\ pH &= 14 - pOH = 14 - 4,6 = 9,4. \end{aligned}$$

Пример 7. Вычислите pH водных растворов: а) уксусной кислоты с молярной концентрацией $0,02$ моль/дм³; б) гидроксида аммония с молярной концентрацией $0,01$ моль/дм³.

Решение:

Для расчета используем формулы:

$$pH = -\lg[H^+] \quad \text{и} \quad pOH = -\lg[OH^-].$$

а) CH_3COOH – слабый электролит. В растворе частично диссоциирует на ионы:



Определяем степень диссоциации (α) уксусной кислоты в указанном растворе:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COOH})}}.$$

Подставляя значения $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,02$ моль/дм³, получаем:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,02}} = 3 \cdot 10^{-2}.$$

Далее находим равновесную молярную концентрацию катионов водорода $[\text{H}^+]$ и значение pH:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,02 \text{ моль/дм}^3 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 6 \cdot 10^{-4} = -(\lg 6 + \lg 10^{-4}) = 3,22.$$

б) NH_4OH – слабый электролит. Запишем уравнение его электролитической диссоциации:



Вычисляем степень диссоциации NH_4OH , используя значения

$$K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ и } C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d(\text{NH}_4\text{OH})}{C(\text{NH}_4\text{OH})}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 4,24 \cdot 10^{-2}.$$

Тогда равновесная молярная концентрация гидроксид-ионов равна:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,24 \cdot 10^{-2} \cdot 0,01 \text{ моль/дм}^3 = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Рассчитываем значения рОН и рН:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 4,24 \cdot 10^{-4} = -(\lg 4,24 + \lg 10^{-4}) = 3,37; \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 3,37 = 10,63. \end{aligned}$$

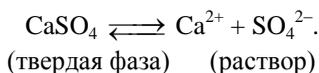
Пример 8. Произведение растворимости сульфата кальция $3,7 \cdot 10^{-5}$. Вычислите растворимость сульфата кальция в моль/дм³ и г/дм³.

Дано:
 $\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = 3,7 \cdot 10^{-5}$

$$\begin{aligned} S(\text{моль/дм}^3) - ? \\ S(\text{г/дм}^3) - ? \end{aligned}$$

Решение:

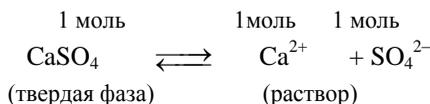
Рассмотрим гетерогенное равновесие в насыщенном водном растворе труднорастворимой соли CaSO_4 :



Насыщенные растворы труднорастворимых электролитов, как правило, достаточно разбавлены. Поэтому межмолекулярными взаимодействиями можно пренебречь и считать, что произведение равновесных концентраций ионов, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, при данной температуре есть величина постоянная, называемая произведением растворимости:

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Зная произведение растворимости ПР, находим растворимость соли (S моль/дм³):



$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S^2, \text{ отсюда}$$

$$S = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{3,7 \cdot 10^{-5}} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Выразим растворимость CaSO_4 в г/дм³:

$$S(\text{г/дм}^3) = S(\text{моль/дм}^3) \cdot M(\text{CaSO}_4) = \\ = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \cdot 136 \text{ г/моль} = 0,83 \text{ г/дм}^3.$$

Пример 9. Определите, образуется ли осадок при сливании равных объемов водных растворов фторида натрия и хлорида кальция с молярной концентрацией растворенного вещества 0,1 моль/дм³ и 0,002 моль/дм³ соответственно.

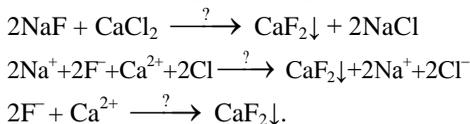
Дано:

$$C(\text{NaF}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \\ C(\text{CaCl}_2) = 0,002 \text{ моль/дм}^3 \\ V_{\text{P}_1} = V_{\text{P}_2} \\ \text{ПР}(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$$

Осадок – ?

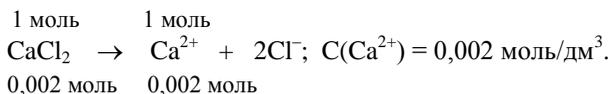
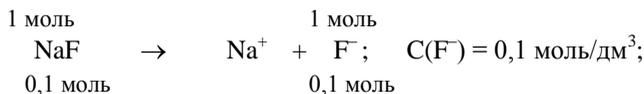
Решение:

Запишем уравнение реакции:



Выпадение осадка труднорастворимого электролита из раствора происходит, когда произведение концентраций его ионов, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, превышает произведение растворимости данного вещества.

До сливания растворов молярные концентрации ионов F^- и Ca^{2+} равны:



После сливания общий объем раствора увеличивается в 2 раза, а концентрации ионов F^- и Ca^{2+} уменьшаются в 2 раза, следовательно:

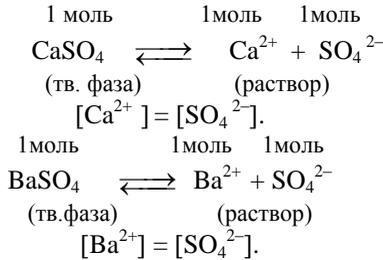
$$C_1(\text{F}^-) = 0,05 \text{ моль/дм}^3; \quad C_1(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Найдем произведение концентраций ионов F^- и Ca^{2+} , присутствующих в растворе, и сравним его с $PP(CaF_2)$:

$C_1^2(F^-) \cdot C_1(Ca^{2+}) = (0,05)^2 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-6}$;
 $2,5 \cdot 10^{-6} > 4,0 \cdot 10^{-11}$, значит, осадок фторида кальция образуется.

Пример 10. Сравните равновесные молярные концентрации сульфат-ионов в насыщенных водных растворах сульфата кальция и сульфата бария при 298 К. В каком из насыщенных растворов она больше?

Дано:	Решение:
$PP(CaSO_4) = 3,7 \cdot 10^{-5}$ $PP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ $[SO_4^{2-}] = ?$	Гетерогенные равновесия в насыщенных водных растворах труднорастворимых солей можно представить так:



Тогда

$$PP(CaSO_4) = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-5};$$

$$[SO_4^{2-}] = [Ca^{2+}] = \sqrt{PP} = \sqrt{3,7 \cdot 10^{-5}} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3, \text{ а}$$

$$PP(BaSO_4) = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] = \sqrt{PP} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

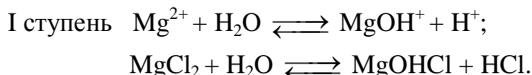
$[SO_4^{2-}]$ в насыщенном водном растворе $CaSO_4$ больше, чем в насыщенном растворе $BaSO_4$: ($6,1 \cdot 10^{-3} > 10^{-5}$).

Пример 11. Какие из перечисленных ниже солей в водных растворах подвергаются гидролизу: MgCl_2 , Na_2S , K_2SO_4 ? Укажите реакцию среды их водных растворов и напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза этих солей по первой ступени.

Решение:

Гидролизом называют процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, в результате которого образуются труднорастворимые и газообразные соединения (необратимый гидролиз) или малодиссоциированные частицы (обратимый гидролиз).

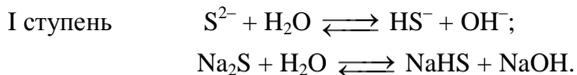
Хлорид магния MgCl_2 – соль сильной кислоты HCl и слабого двухкислотного основания $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Эта соль гидролизуется по катиону. То есть катионы Mg^{2+} образуют с гидроксид-ионами из воды малодиссоциированные гидроксокатионы магния MgOH^+ , а в растворе накапливаются ионы H^+ . Обратимый гидролиз MgCl_2 практически ограничивается первой ступенью:



Водный раствор хлорида магния имеет кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Сульфид натрия Na_2S – соль сильного основания NaOH и слабой двухосновной кислоты H_2S . Такая соль обратимо гидролизуется по аниону S^{2-} с образованием малодиссоциированных гидросульфиданионов, сопровождающимся накоплением OH^- – ионов в растворе.

Первой ступени гидролиза Na_2S соответствуют следующие ионно-молекулярное и молекулярное уравнения:



Водный раствор сульфида натрия имеет щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$).

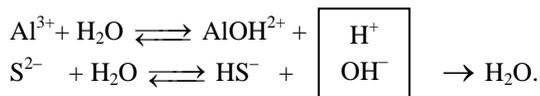
Сульфат калия K_2SO_4 – соль сильного основания KOH и сильной кислоты H_2SO_4 . Такая соль гидролизу в водном растворе не подвергается, реакция среды нейтральная ($pH = 7$).

Пример 12. Объясните, почему при сливании водных растворов хлорида алюминия и сульфида натрия в осадок выпадает гидроксид алюминия. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения протекающей реакции.

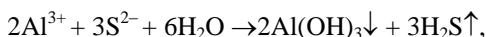
Решение:

В водных растворах $AlCl_3$ и Na_2S , взятых порознь, процесс гидролиза практически останавливается на первой ступени.

Если смешать растворы этих солей, то ионы H^+ и OH^- взаимодействуют между собой с образованием малодиссоциированных молекул воды H_2O .



Это, в соответствии с принципом Ле Шателье, приводит к взаимному усилению гидролиза, смещает оба равновесия гидролиза солей вправо и приводит к образованию осадка амфотерного гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ и сероводорода H_2S :



молекулярное уравнение реакции:



Пример 13. Вычислите pH водных растворов:

- хлорида аммония с молярной концентрацией $0,01$ моль/дм³;
- ацетата натрия с молярной концентрацией $0,05$ моль/дм³.

Решение:

а) Хлорид аммония NH_4Cl – соль, образованная *слабым основанием* и сильной кислотой, в водном растворе обратимо

гидролизуется *по катиону*. При этом в растворе устанавливается равновесие:



из которого следует, что в нем накапливаются ионы водорода H^+ .

При определении pH раствора гидролизующейся соли используем степень гидролиза (α_r) и константу гидролиза (K_r).

Степень гидролиза (доля молекул соли, подвергшихся гидролизу) связана с константой гидролиза соотношением:

$$K_r = \frac{\alpha_r^2}{1 - \alpha_r} \cdot C(\text{соли}),$$

где $C(\text{соли})$ – молярная концентрация соли в растворе.

Если $\alpha_r \ll 1$ и $(1 - \alpha_r) \approx 1$, то

$$K_r = C(\text{соли}) \cdot \alpha_r^2 \quad \text{или} \quad \alpha_r = \sqrt{K_r / C(X)}.$$

Для вычисления водородного показателя (pH) раствора NH_4Cl определяем равновесную молярную концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$, учитывая, что в результате гидролиза 1 моль NH_4^+ образуется 1 моль H^+ . Следовательно, если исходная молярная концентрация ионов аммония:

$$C(\text{NH}_4^+) = C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3,$$

то концентрация прогидролизовавшихся NH_4^+ и образовавшихся ионов водорода – $\alpha_r \cdot 0,01$, т. е.

$$[\text{H}^+] = \alpha_r \cdot C(\text{NH}_4\text{Cl}).$$

Чтобы найти α_r , вычисляем константу гидролиза NH_4Cl по формуле:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_d(NH_4OH)} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10}, \text{ где}$$

$$K_d(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}, \text{ а}$$

K_{H_2O} – ионное произведение воды, равное 10^{-14} .

Тогда

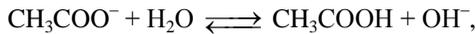
$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C(NH_4Cl)}} = \sqrt{\frac{5,55 \cdot 10^{-10}}{0,01}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ и}$$

$$[H^+] = \alpha_r \cdot C(NH_4Cl) = 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01 \text{ моль/дм}^3 = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Находим значение pH:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,4 \cdot 10^{-6} = 5,62.$$

б) Ацетат натрия CH_3COONa – соль сильного основания и **слабой кислоты**. Такая соль в водном растворе обратимо гидролизуется **по аниону**. В растворе устанавливается равновесие:



из которого следует, что в нем накапливаются гидроксид-ионы.

При определении pH этого раствора действуем поэтапно, как в предыдущем примере. Из ионно-молекулярного уравнения реакции гидролиза следует, что

$$[OH^-] = \alpha_r \cdot C(CH_3COONa).$$

Чтобы найти α_r , рассчитываем константу гидролиза CH_3COONa , используя значение $K_d(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_d(CH_3COOH)} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10}.$$

Тогда

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C(\text{CH}_3\text{COONa})}}$$

Подставляя выражение α_r , получаем:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \alpha_r \cdot C(\text{CH}_3\text{COONa}) = \sqrt{\frac{K_r}{C(\text{CH}_3\text{COONa})}} \cdot C^2(\text{CH}_3\text{COONa}) = \\ &= \sqrt{K_r \cdot C(\text{CH}_3\text{COONa})} = \sqrt{5,55 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = \\ &= 5,27 \cdot 10^{-6} \text{ [моль/дм}^3\text{]}. \end{aligned}$$

Далее находим значения рОН и рН:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 5,27 \cdot 10^{-6} = 5,28.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}; \quad \text{pH} = 14 - 5,28 = 8,72.$$

2.9. Вопросы для самоконтроля

1. Какие вещества называются электролитами?
2. Что лежит в основе деления электролитов на сильные и слабые?
3. Что называется степенью и константой электролитической диссоциации и какова взаимосвязь между ними?
4. Как влияет на степень диссоциации слабого электролита разбавление раствора?
5. Какая величина называется ионным произведением воды?
6. Что называется водородным показателем?
7. Каково значение рН в нейтральной, кислой, щелочной средах?
8. Что такое гидролиз?
9. Какие соли могут подвергаться гидролизу?
10. Водные растворы каких солей имеют нейтральную, кислую, щелочную среды?
11. В каких случаях при гидролизе соли образуется кислая соль?

12. В каких случаях при гидролизе соли образуется основная соль? Как рассчитываются степень и константа гидролиза для различных гидролизующихся солей?

**2.10. Тесты для самоконтроля по теме
«Растворы электролитов»**

1. Диссоциация по трем ступеням возможна в растворе

- 1) хлорида алюминия; 3) ортофосфата алюминия;
2) нитрата алюминия; 4) ортофосфорной кислоты.

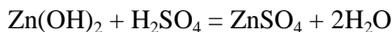
2. Сумма коэффициентов в уравнении электролитической диссоциации KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно равна

- 1) 2, 3, 4; 2) 2, 3, 5; 3) 3, 4, 6; 4) 2, 4, 5.

3. pH водного раствора, в 1 дм³ которого содержится 0,2 моль гидроксида аммония $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$, равен

- 1) 10,7; 2) 3,3; 3) 2,7; 4) 11,32.

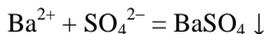
4. Уравнению реакции



соответствует ионно-молекулярное уравнение

- 1) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$; 3) $2\text{OH}^- + \text{Zn}^{2+} = \text{Zn}(\text{OH})_2$;
2) $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{ZnSO}_4$; 4) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

5. Ионно-молекулярное уравнение



соответствует взаимодействию веществ

- 1) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 ; 3) BaO и Na_2SO_4 ;
2) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 ; 4) BaO и H_2SO_4 .

6. Концентрация ионов свинца Pb^{2+} (моль/дм³) в насыщенном водном растворе сульфата свинца (II) ($\text{IP}_{\text{PbSO}_4} = 1,59 \cdot 10^{-8}$) равна

- 1) $1,6 \cdot 10^{-8}$; 2) $3,2 \cdot 10^{-4}$; 3) $0,8 \cdot 10^{-4}$; 4) $1,26 \cdot 10^{-4}$.

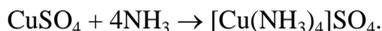
Раздел 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическая часть

1. Понятие о комплексном соединении

К комплексным соединениям (комплексам) относится огромное число веществ. Их известно значительно больше, чем всех других неорганических соединений. Они играют важную роль в живой природе (например, гемоглобин, хлорофилл) и в различных технологических процессах.

Экспериментально доказано, что молекулы многих веществ, способных к самостоятельному существованию, могут взаимодействовать и образовывать более сложные молекулы новых веществ, названных **комплексными** («complex» – сложный). Например, сульфат меди (II) и аммиак могут существовать раздельно. Однако при пропускании через водный раствор сульфата меди (II) газообразного аммиака они взаимодействуют и образуют новое комплексное соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$:



В растворе этого соединения не обнаруживается исходный гидратированный ион Cu^{2+} . Полученное комплексное соединение характеризуется собственными физическими и химическими свойствами, отличными от свойств исходных веществ.

1.1. Структура комплексных соединений

Существует несколько теорий, позволяющих объяснить строение этих соединений. Согласно **координационной теории** Вернера (1893 г.), центральное место в комплексном соединении занимает **комплексообразователь** (заряженный или нейтральный центральный атом). Типичными комплексообразователями являются атомы (ионы) d- и f-элементов (Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...).

С комплексообразователем химически связаны (координированы) **лиганды** – атомы, молекулы или ионы противополо-

ложного знака. В качестве лигандов могут выступать одноатомные анионы (F^- , Br^- , Cl^- , I^-), многоатомные анионы (OH^- , CN^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^-), неорганические (H_2O , NH_3 , CO , NO) и органические молекулы.

Число химических связей, устанавливаемых комплексообразователем с лигандами, называется **координационным числом** (к.ч.) комплексообразователя. Оно может принимать различные значения.

Приведем наиболее часто встречающиеся значения координационных чисел для некоторых комплексообразователей:

к.ч. = 6	Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Pt^{4+} ;
к.ч. = 4	Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} ;
к.ч. = 2	Ag^+ , Au^+ .

По числу химических связей, образуемых каждым лигандом, определяется его **координационная емкость**, или **дентатность**. Монодентатные лиганды (H_2O , OH^- , Cl^- , NH_3) имеют координационную емкость, равную единице, а бидентатные (SO_4^{2-} , $\tilde{N}_2O_4^{2-}$, этилендиамин и др.) – двум. Известны лиганды с координационной емкостью (дентатностью), равной трем, четырем и более единицам.

Комплексообразователь и лиганды вместе образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, которую при написании формул этих соединений *заключают в квадратные скобки*.

В зависимости от зарядов комплексообразователя и лигандов *внутренняя сфера может иметь положительный, отрицательный заряд или не иметь заряда*. С учетом этого различают *катионные, анионные и нейтральные комплексы*, например:

$K_3[Fe(CN)_6]$;	$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$;	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.
анионный	катионный	нейтральный
комплекс	комплекс	комплекс

Если внутренняя сфера заряжена, то комплекс имеет еще и **внешнюю сферу**. Ее образуют притягивающиеся к внутренней сфере противоположно заряженные ионы.

1.2. Номенклатура комплексных соединений

Общепринятая сегодня номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

Первым, независимо от заряда внутренней сферы, в именительном падеже называют анион, а затем в родительном падеже – катион.

В названии комплексного катиона перечисляются все его составные части справа налево, при этом

- сначала указывают числа (используя греческие числительные ди, три, тетра, пента, гекса и т. д.) и названия отрицательно заряженных лигандов с окончанием «о» (Cl^- – хлоро, CN^- – циано, OH^- – гидроксо, SO_4^{2-} – сульфато и т. д.);
- затем указывают числа и названия нейтральных лигандов – молекул, учитывая исключения: H_2O – аква, NH_3 – аммин;
- последним называют по-русски комплексообразователь в родительном падеже с указанием его степени окисления.

Например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ – хлорид хлоротриамминплатины (II);

$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{OH}]\text{NO}_3$ – нитрат гидроксодиаминаквапалладия (II).

Названия комплексного аниона составляют аналогично названию катиона, только комплексообразователь называют по-латински, заменяя последние буквы на суффикс «ат». Например:

$\text{Na}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$ – тетрацианоdiamминхромат (III) натрия;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия.

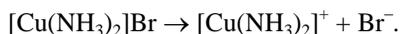
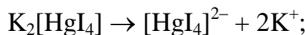
Нейтральные комплексы называют одним словом, комплексообразователь указывают по-русски в именительном падеже без степени окисления.

Например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиаамминплатина.

1.3. Равновесия в растворах комплексных соединений

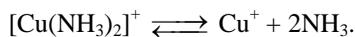
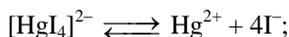
Катионные и анионные комплексные соединения при растворении в воде ведут себя как **сильные электролиты**, диссоциируя на комплексный ион и ионы внешней сферы, например:



Такая диссоциация называется **первичной**.

В случае **нейтральных комплексов** первичная диссоциация отсутствует, поэтому они называются **неэлектролитами**.

Далее комплексные ионы диссоциируют по типу слабого электролита (**вторичная диссоциация**):

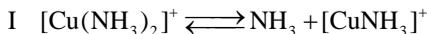


Количественно приведенные равновесия могут быть охарактеризованы константами равновесия, которые называются общими **константами нестойкости** (справочные данные). Например, для комплексного иона $[Cu(NH_3)_2]^+$:

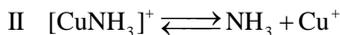
$$K_{\text{нест}} = \frac{[Cu^+][NH_3]^2}{[[Cu(NH_3)_2]^+]} = 1,3 \cdot 10^{-11}.$$

Величина, обратная общей константе нестойкости, называется **константой устойчивости** $K_{\text{уст}}$.

Вторичная диссоциация комплексного иона происходит ступенчато, каждой ступени соответствует своя константа нестойкости:



$$K_{2\text{нест}} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [[\text{CuNH}_3]^+]}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$



$$K_{1\text{нест}} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{Cu}^+]}{[[\text{CuNH}_3]^+]}$$

Индекс константы нестойкости соответствует числу лигандов, находящихся во внутренней сфере исходного комплексного иона.

Запись уравнений вторичной диссоциации является условной. В действительности происходит замещение лигандов, входящих во внутреннюю сферу комплексов на молекулы растворителя.

При перемножении всех констант ступенчатой диссоциации получаем общую константу нестойкости:

$$K_{\text{нест}} = K_{2\text{нест}} \cdot K_{1\text{нест}}$$

Чем меньше значение константы нестойкости, тем более прочным является комплексный ион, т. е. труднее он распадается на составляющие его частицы.

2. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определите заряд комплексного иона, координационное число и заряд иона-комплексообразователя в соединениях: $\text{K}[\text{AgCl}_2]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$. Назовите их.

Решение:

Для определения заряда комплексного иона (внутренней сферы) записываем первичную диссоциацию комплексных соединений:

	Заряд комплексного иона
$K[AgCl_2] \rightarrow K^+ + [AgCl_2]^-$	1–
$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$	3–
$[Co(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]Cl \rightarrow [Co(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^-$	1+

Вычисляем заряд иона-комплексообразователя (x), учитывая, что алгебраическая сумма зарядов частиц, входящих в состав комплексного иона, равна его заряду:

			Ион- комплексо- образова- тель
$[AgCl_2]^-$	$x + (-1) \cdot 2 = -1$	$x = +1$	Ag^+
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$x + (-1) \cdot 6 = -3$	$x = +3$	Fe^{3+}
$[Co(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]^+$	$x + 0 \cdot 2 + 0 \cdot 3 + (-1) = +1$	$x = +2$	Co^{2+}

Координационное число (к.ч.) комплексообразователя определяем по числу σ -связей, образуемых им с лигандами:

$[AgCl_2]^-$	к.ч. (Ag^+) = 2;
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	к.ч. (Fe^{3+}) = 6;
$[Co(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]^+$	к.ч. (Co^{2+}) = 6.

Называя комплексные электролиты, учитываем, что:

- первым, независимо от заряда внутренней сферы, в именительном падеже называется анион, а затем в родительном падеже – катион;
- в названии внутренней сферы перечисляются все ее составные части справа налево.

$K[AgCl_2]$	дихлороаргентат (I) калия;
$K_3[Fe(CN)_6]$	гексацианоферрат (III) калия;
$[Co(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]Cl$	хлорид хлоротриамминдиаквакобальта (II).

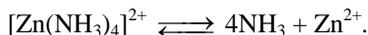
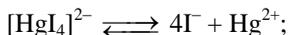
Пример 2. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений $K_2[HgI_4]$ и $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ и выражения общих констант нестойкости комплексных ионов $[HgI_4]^{2-}$ и $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Укажите, какой из этих ионов является более прочным.

Решение:

Комплексные соединения, имеющие внешнюю среду, при растворении ведут себя как сильные электролиты, диссоциируя на комплексный ион и внешнесферные ионы (первичная диссоциация):



Далее комплексные ионы диссоциируют (вторичная диссоциация) как слабые электролиты:



Эти процессы количественно характеризуются константами равновесия, которые называют общими константами нестойкости (справочные данные).

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4}{[[HgI_4]^{2-}]} = 1,5 \cdot 10^{-30}.$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-9}.$$

Чем меньше общая константа нестойкости, тем труднее распадается комплексный ион на составляющие его частицы.

$$K_{\text{нест}}[HgI_4]^{2-} \ll K_{\text{нест}}[Zn(NH_3)_4]^{2+}, \text{ следовательно,}$$

ион $[HgI_4]^{2-}$ прочнее.

3. Вопросы для самоконтроля

1. Какие соединения относят к комплексным?
2. Назовите типичные ионы-комплексообразователи.
3. Какие ионы и молекулы могут быть лигандами?
4. Что такое координационное число?
5. Как определяется заряд комплексного иона и иона-комплексообразователя?
6. Что характеризует константа нестойкости комплексного иона?
7. Как классифицируются комплексные соединения в зависимости от заряда внутренней координационной сферы?
8. Какие комплексные соединения называют гидратами, аммиакатами, ацидокомплексами?

4. Тесты для самоконтроля по разделу «Комплексные соединения»

1. Электронная формула иона-комплексообразователя в комплексном ионе $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^1$; 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$;
 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^1$; 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$.

2. Заряд комплексного иона и координационное число комплексообразователя в комплексном соединении $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

- 1) 4+, 6; 2) 4-, 2; 3) 2-, 6; 4) 2+, 6.

3. Из приведенных комплексных соединений $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ катионным является

- 1) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; 3) $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$;
 2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; 4) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.

4. Координационная формула комплексного иона, в котором ион-комплексообразователь Cu^{2+} с координационным числом, равным четырем, а лиганды – молекулы H_2O ,

- 1) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 3) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2-}$;
 2) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 4) не знаю.

5. Комплексному соединению нитрат дихлоротетрааминплатины (IV) соответствует координационная формула

- 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$; 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$;
 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$; 4) не знаю.

6. Тип гибридизации атомных орбиталей иона-комплексобразователя и пространственная конфигурация комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

- 1) sp^3 , октаэдр; 3) sp^3 , тетраэдр;
 2) sp^3d^2 , октаэдр; 4) sp^3d , тетраэдр.

7. Выражение общей константы нестойкости комплексного иона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

- 1) $\frac{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{PtCl}_6]^{2-}}$; 3) $\frac{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-]^6}{[[\text{PtCl}_6]^{2-}]}$;
 2) $\frac{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-]^6}{[\text{PtCl}_6]^{2-}}$; 4) $\frac{[\text{PtCl}_6]^{2-}}{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-]^6}$.

8. Из приведенных комплексных ионов $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, имеющих общие константы нестойкости соответственно $1,4 \cdot 10^{-17}$; $4,0 \cdot 10^{-41}$; $8,0 \cdot 10^{-10}$, более прочным является

- 1) $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$; 3) $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$;
 2) $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$; 4) не знаю.

9. Из приведенных оснований $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, NH_4OH , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ более сильным является

- 1) $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 2) $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 3) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$; 4) NH_4OH .

10. Осадок хлорида серебра (I) ($\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$) растворяется при 298 К в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 3,5 \cdot 10^{-14}$), а иодид серебра (I) ($\text{PP}_{\text{AgI}} = 2,3 \cdot 10^{-16}$) – нет, так как

- 1) $\text{PP}_{\text{AgI}} = K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$; 3) $\text{PP}_{\text{AgI}} < K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$;
 2) $\text{PP}_{\text{AgI}} > K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$; 4) $\text{PP}_{\text{AgCl}} > \text{PP}_{\text{AgI}}$.

Раздел 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1. Окислительно-восстановительные реакции

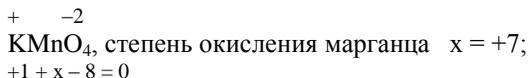
Теоретическая часть

Окислительно-восстановительными называют реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов некоторых химических элементов, входящих в состав реагирующих веществ и продуктов реакции.

Степень окисления соответствует условному заряду атома элемента в соединении, исходя из предположения, что любая молекула состоит из **простых ионов**. Расчет степеней окисления атомов химических элементов, входящих в состав молекул или ионов сложных веществ, выполняется на основе того, что:

- водород проявляет степень окисления +1, кроме гидридов (NaH , CaH_2 ...);
- кислород обладает степенью окисления –2, кроме пероксидов, надпероксидов, озонидов и фторида кислорода (II);
- степени окисления элементов IA, IIA, IIIA подгрупп постоянны, +1, +2, +3 соответственно;
- степень окисления атомов элементов в простых веществах равна нулю ($\overset{0}{\text{Li}}$, $\overset{0}{\text{Al}}$, $\overset{0}{\text{Fe}}$, $\overset{0}{\text{H}_2}$, $\overset{0}{\text{Cl}_2}$, $\overset{0}{\text{O}_2}$);
- алгебраическая сумма степеней окисления атомов всех элементов в молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Например,



Многие химические элементы имеют несколько значений степени окисления. Так, степени окисления хлора принимают следующие значения:



Высшая степень окисления (наибольшее положительное значение) для большинства элементов *равна номеру группы периодической системы, в которой он находится.*

Степенью окисления не стоит подменять понятие валентности. Например, кислород в своих соединениях проявляет валентность, равную двум (образует две ковалентные связи), а степень окисления может иметь ряд значений:



В ходе окислительно-восстановительных реакций *одни атомы, входящие в состав реагирующих веществ, понижают свою степень окисления, другие – повышают. Первые вещества называют окислителями, вторые – восстановителями. При этом окислители восстанавливаются, а восстановители окисляются.*

1.1. Окислительно-восстановительные свойства веществ

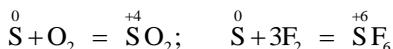
Часто понятия «окислитель» и «восстановитель» являются в общем случае относительными и характеризуют ряд веществ лишь в конкретной химической реакции, т. е. *вещество может в одной реакции выступать как окислитель, а в другой – как восстановитель. Это вещества, содержащие атомы p- и d- элементов в промежуточной степени окисления, например:*



Например, сера в реакциях с металлами



является окислителем, а в реакциях с кислородом, галогенами



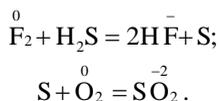
она уже – восстановитель.

Очевидно, что *вещества, включающие в свой состав атомы p- и d-элементов в низших степенях окисления* ($\overset{-3}{\text{NH}_3}$, $\overset{-}{\text{HBr}}$, $\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$, $\overset{0}{\text{Fe}}\dots$), в окислительно-восстановительных реакциях *могут быть только восстановителями*. А *вещества, содержащие атомы этих элементов в высших степенях окисления* ($\overset{+5}{\text{HNO}_3}$, $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}}$, $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$, $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$, $\overset{+6}{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}\dots$) – *только окислителями*.

Ниже рассмотрим некоторые наиболее важные окислители и восстановители.

Только окислители

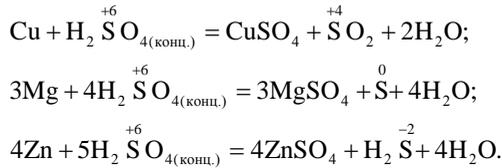
1. **Простые вещества – типичные неметаллы** фтор F_2 и кислород O_2 , при этом фтор понижает степень окисления (С.О.) до (-1) , а кислород – до (-2) :



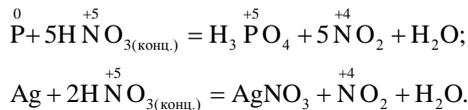
2. **Кислородсодержащие кислоты и их соли**, образованные p- и d-элементами в высших степенях окисления (например, концентрированная серная кислота, азотная кислота и нитраты, KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Концентрированная серная кислота проявляет окислительные свойства за счет серы в С.О. $+6$, которая может восста-

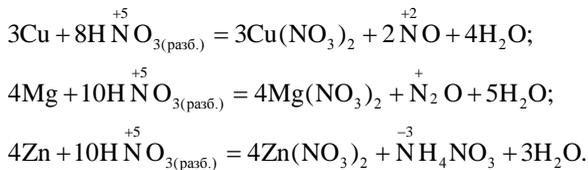
навливаться в зависимости от активности восстановителя до С.О. +4 (SO_2), 0 (свободная сера) или -2 (H_2S):



Азотная кислота проявляет окислительные свойства за счет азота в С.О. +5. Причем наибольшей окислительной способностью обладает $\text{HNO}_3(\text{конц.})$, она окисляет металлы электрохимического ряда напряжений по Ag включительно и неметаллы (С, Р, S) до их высшей степени окисления, восстанавливаясь до NO_2 (С.О. азота +4):



При действии $\text{HNO}_3(\text{разб.})$ на малоактивные металлы образуется оксид азота (II), а в случае активных металлов – оксид азота (I) или даже нитрат аммония:



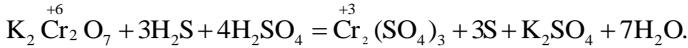
В отличие от солей серной кислоты сульфатов, *нитраты* (NaNO_3 , KNO_3) проявляют окислительные свойства в основном в кислой среде и реакциях сплавления, восстанавливаясь до нитритов (С.О. азота +3). Например,



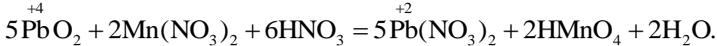
Перманганат калия KMnO_4 , проявляя окислительные свойства за счет марганца в С.О. +7, восстанавливается до разных продуктов в зависимости от кислотности (рН) среды:

- в кислой среде до Mn^{+2} с образованием солей;
- в нейтральной среде до Mn^{+4} (MnO_2);
- в щелочной среде до Mn^{+6} в виде манганатов (K_2MnO_4).

Хромат и дихромат калия (K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), выступая в роли окислителя (за счет хрома в С.О. +6) в кислой среде, восстанавливаются до соединений хрома (III), образуя соль кислоты, создающей среду:

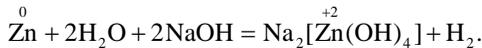
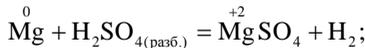
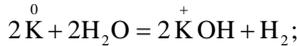


3. **Соединения металлов в высшей степени окисления** (Pb^{+4} , Cu^{+2} , Hg^{+2} ...), выполняя функцию окислителей, восстанавливаются до ионов с более низкой степенью окисления. Например,

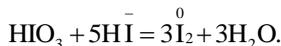


Только восстановители

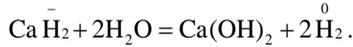
1. **Простые вещества – металлы** во всех реакциях повышают свою степень окисления:



2. **Бескислородные кислоты** ($\text{HCl}_{(\text{конц.})}$, HBr , HI , H_2S , H_2Se , H_2Te) **и их соли** (кроме хлоридов), содержащие типичные неметаллы в низшей степени окисления. Они, окисляясь, обычно образуют простые вещества (Cl_2 , Br_2 , I_2 , S , Se , Te), например,



3. *Гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов*, включающие в себя водород в С.О. -1 , легко окисляются до свободного водорода:



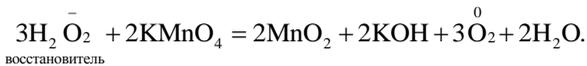
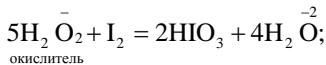
Окислительно-восстановительная двойственность

Приведем типичные примеры соединений, способных проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

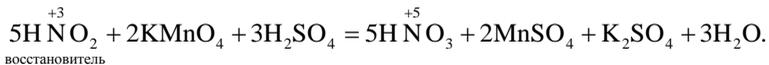
1. *Галогены* Cl_2 , Br_2 , I_2 , (кроме фтора), *сера, селен, теллур, фосфор* в щелочной среде способны к реакциям диспропорционирования:



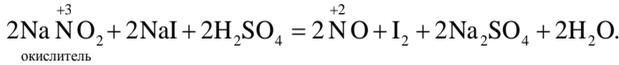
2. *Пероксид водорода* H_2O_2 содержит кислород в степени окисления -1 , который в присутствии восстановителей может понижать С.О. до -2 , а при взаимодействии с окислителями повышать С.О. и превращаться в свободный кислород:



3. *Азотистая кислота и нитриты* (HNO_2 , NaNO_2 , KNO_2), выступая в качестве восстановителей, окисляются до азотной кислоты и ее солей:



А, действуя в качестве окислителей, восстанавливаются обычно до оксида азота (II) NO:



4. **Оксид марганца (IV) MnO₂** содержит марганец в степени окисления +4, который в присутствии восстановителей в кислой среде может понижать С.О. до +2, образуя соль, а при взаимодействии с окислителями в реакциях сплавления повышать С.О. до +6, превращаясь в манганаты:

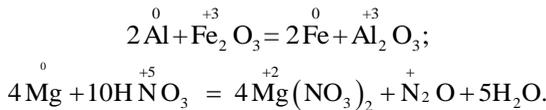


В заключение отметим, что для соединений, обладающих окислительно-восстановительной двойственностью, обычно одно из этих свойств является более характерным. Так, производные серы (IV) – SO₂, Na₂SO₃, азота (III) – HNO₂, NaNO₂, а также H₂ представляют собой характерные восстановители, а у Cl₂, Br₂, H₂O₂, K₂MnO₄ преобладают окислительные свойства.

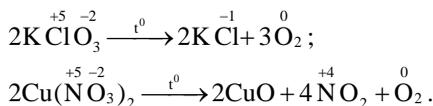
1.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три группы.

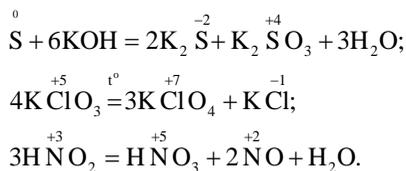
1. **Межмолекулярные реакции.** В них степени окисления изменяют атомы элементов, входящие в состав молекул разных веществ. Например,



2. **Внутримолекулярные реакции.** К данным реакциям относятся процессы, при которых степень окисления изменяют разные атомы одной и той же молекулы. Чаще всего это реакции термического разложения сложных веществ. Например,



3. **Реакции диспропорционирования.** В этом случае носителем окислительных и восстановительных свойств являются атомы одного и того же элемента, входящие в состав одного вещества и имеющие промежуточную степень окисления. Такие вещества выступают в роли **и окислителя, и восстановителя**:



Так же, как и S, при взаимодействии с растворами щелочей ведут себя Cl₂, Br₂, I₂, P, Se, Te.

1.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

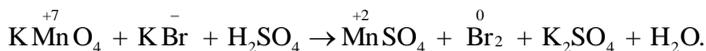
Что значит составить уравнение окислительно-восстановительной реакции? Это:

- 1) правильно определить продукты реакции;
- 2) расставить стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Известны два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: **метод электронного баланса** (электронных уравнений) и **ионно-электронный метод** (полу-реакций).

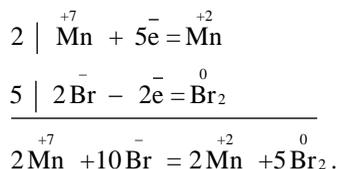
Первый метод подбора стехиометрических коэффициентов, основанный на сравнении степеней окисления атомов химических элементов, входящих в состав исходных веществ и продуктов реакции, обычно **применяют для сухих высокотемпературных окислительно-восстановительных реакций** (сплавление, обжиг, термическое разложение и др.). Однако он также может быть использован для определения коэффициентов перед окислителем и восстановителем и продуктами их превращения для любых окислительно-восстановительных реакций. Составление уравнений при этом осуществляется в несколько стадий.

1. Записываем схему реакции с указанием степеней окисления атомов химических элементов, которые их изменяют в ходе реакции. Например,



В исходных веществах изменяют степень окисления атомы марганца и брома. Следовательно, перманганат калия KMnO_4 – окислитель (атомы марганца понижают степень окисления), а бромид калия KBr – восстановитель (атомы брома повышают степень окисления).

2. Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, уравнивая в левой и правой частях уравнений число атомов каждого элемента и электрические заряды по величине и знаку. Определяем из наименьшего общего кратного для числа электронов этих процессов коэффициенты при восстановителе, окислителе и продуктах их превращения:



3. Полученные коэффициенты проставляем в схеме реакции:



4. Подбираем недостающие стехиометрические коэффициенты в последовательности: сульфат калия, серная кислота, вода.

5. Проверяем правильность подобранных стехиометрических коэффициентов, используя закон сохранения массы веществ: число атомов каждого химического элемента в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым.

Ионно-электронный метод применяют для реакций, протекающих в водных растворах электролитов. Он основан на составлении вспомогательных ионно-электронных уравнений процессов восстановления и окисления (полуреакций) с последующим их суммированием с учетом:

– общих правил составления ионно-молекулярных уравнений (см. реакции ионного обмена);

– характера (рН) среды (кислая, нейтральная, щелочная), в которой протекает данная окислительно-восстановительная реакция.

Рассмотрим три случая подведения материального баланса в ионно-электронных уравнениях по кислороду и водороду в различных средах.

1) **В кислой среде** ($\text{pH} < 7$) используем **молекулы воды** (H_2O) и **катионы водорода** (H^+), при этом на каждый недостающий атом кислорода слева или справа уравнения полуреакции прибавляем одну молекулу воды, а в противоположной части получаем два катиона водорода (2H^+).

2) **В щелочной среде** ($\text{pH} > 7$) используем **молекулы воды** (H_2O) и **гидроксид-ионы** (OH^-), при этом на каждый избыточный атом кислорода слева или справа уравнения полуреакции прибавляем одну молекулу воды, а в противоположной части получаем два гидроксид-иона (2OH^-).

3) **В нейтральной среде** ($\text{pH} = 7$) при подведении материального баланса по кислороду и водороду **молекулы воды** прибавляем только в левую часть уравнения полуреакции, *при недостатке атомов кислорода слева уравниваем по кислой среде, а при избытке – по щелочной*, с последующим подведением баланса по H^+ , OH^- и H_2O .

Приведем примеры использования ионно-электронного метода для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций в кислой и щелочной средах.

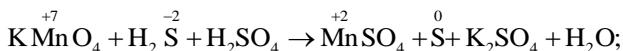
Пример 1. Используя ионно-электронный метод, расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции в кислой среде:



Решение:

Для определения стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций, протекающих в водных растворах электролитов, действуем в несколько стадий.

1. Составляем схему реакции и указываем степени окисления атомов тех химических элементов, которые их изменили, определяем окислитель и восстановитель:

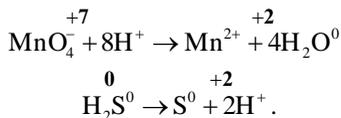


KMnO_4 – окислитель, H_2S – восстановитель.

2. Записываем ионно-молекулярную схему реакции по общим правилам составления ионно-молекулярных уравнений:

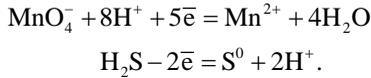


3. Составляем схемы процессов восстановления и окисления. Уравниваем число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций. При подведении материального баланса по кислороду и водороду используем в кислой среде только ионы водорода и молекулы воды H_2O :

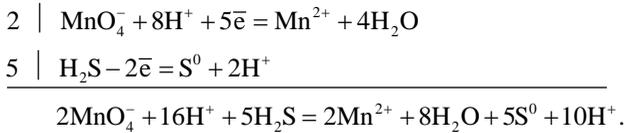


Определяем суммарные заряды частиц в левой и правой частях полуреакций.

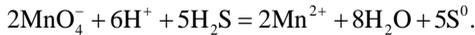
4. Уравниваем суммарные заряды левых и правых частей полуреакций, прибавляя или вычитая определенное число электронов:



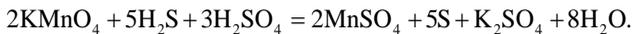
5. Определяем основные коэффициенты, уравнивая число электронов в полуреакциях восстановления и окисления. Суммируем левые и правые части полуреакций, домножая их на эти коэффициенты:



6. Подведя подобные члены (H^+), получаем суммарное ионно-молекулярное уравнение:



7. Расставляем коэффициенты в уравнении реакции:



Пример 2. Закончите уравнение приведенной реакции:

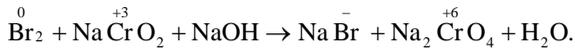


Расставьте коэффициенты в нем, используя ионно-электронный метод.

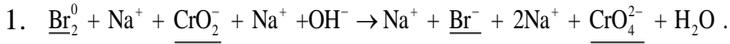
Решение:

В данной реакции Br_2 – окислитель, продуктом его восстановления является $\text{Br}^- - \text{NaBr}$. Восстановитель – NaCrO_2 . Он содержит атом хрома в степени окисления +3, который окисляется до С.О. +6, – Na_2CrO_4 . Кроме того, образуются молекулы воды.

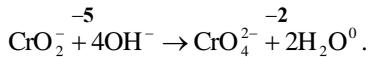
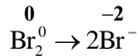
Следовательно, схема реакции имеет вид:



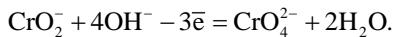
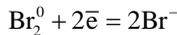
Далее действуем в той же последовательности, что и в примере 1.



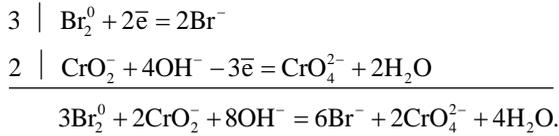
2. При составлении схемы процесса окисления учитываем, что реакция протекает в щелочной среде. При подведении материального баланса используем только гидроксид-ионы OH^- и молекулы воды H_2O :



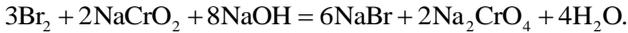
3. Уравниваем суммарные заряды левых и правых частей полуреакций:



4. Определяем основные коэффициенты, уравнивая число электронов в полуреакциях восстановления и окисления, суммируем их:



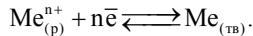
5. На основании суммарного ионно-молекулярного уравнения расставляем коэффициенты в уравнении реакции:



2. Химические источники тока

2.1. Электродные потенциалы

При погружении металлической пластины в водный раствор, содержащий его ионы, между металлом и раствором устанавливается состояние равновесия:



А на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой, возникает определенный скачок потенциала, который принято называть *электродным потенциалом, E*.

Знак и величина потенциала зависят от положения равновесия между металлом и раствором. Электродный потенциал зависит от следующих основных факторов:

- от природы металла;
- от концентрации ионов металла в растворе;
- от температуры.

Зависимость величины потенциала ($E_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}$) от указанных факторов выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, $8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$;
 T – температура по шкале Кельвина, К ;
 n – число электронов, участвующих в электродном процессе;
 F – постоянная Фарадея, $96\,500 \text{ Кл/моль}$;
 C – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм^3 .
 $E_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал рассматриваемой системы в вольтах. **Это потенциал электрода при стандартных условиях:** $C_{\text{Me}^{n+}} = 1 \text{ моль/дм}^3$; $T = 298 \text{ К}$.

Измерение электродных потенциалов

Ряд напряжений

*Измерить абсолютную величину электродного потенциала невозможно. Существуют методы измерения **только разности потенциалов между двумя электродами.***

*Значения потенциалов различных электродов обычно **измеряют относительно стандартного водородного электрода, стандартный потенциал которого условно принят равным нулю** (при $T = 298 \text{ К}$, $P(\text{H}_2) = 101325 \text{ Па}$, $C_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/дм}^3$):*

$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 = 0.$$

*Если измерить стандартные электродные потенциалы металлов (E^0 , В) относительно стандартного водородного электрода и расположить их в порядке увеличения, получим **ряд напряжений металлов:***

K	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Pt
-2,92	-2,38	-1,66	-0,76	-0,44	-0,23	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,8	+1,2.

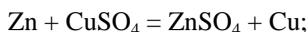
В этом ряду слева направо происходит уменьшение химической активности металлов. Положение металлов в ряду напряжений позволяет предсказать возможность самопроизвольного протекания реакций замещения:

самопроизвольно ($\Delta G < 0$) могут протекать те реакции, в которых восстановитель имеет более отрицательный потенциал, чем окислитель ($E_{\text{восст.}} < E_{\text{ок.}}$). То есть

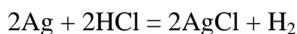
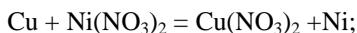
– *каждый предшествующий металл (кроме щелочных и щелочно-земельных) будет вытеснять все последующие металлы (стоящие правее в ряду напряжений) из водных растворов их солей;*

– *металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют водород из водных растворов хлороводородной и разбавленной серной кислот с образованием растворимых солей.*

Исходя из этого нетрудно предсказать, что реакции



будут протекать самопроизвольно, а реакции



в прямом направлении протекать не могут.

2.2. Направление окислительно-восстановительных реакций

По значениям стандартных электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов можно судить о направлении и более сложных окислительно-восстановительных процессов, иными словами, чем меньше величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E_{\text{ок,ред}}^0$, тем активнее система как восстановитель, или чем больше величина $E_{\text{ок,ред}}^0$, тем активнее система как окислитель.

Например, для реакции

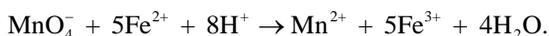


стандартные электродные потенциалы полуреакций $E_{\text{ox,red}}^0$, приведенные в справочных таблицах, имеют следующие значения:

Окисленная форма	\rightleftharpoons	Восстановленная форма	$E^0, \text{В}$
I $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51;
II $\text{Fe}^{3+} + \bar{e}$	\rightleftharpoons	Fe^{2+}	+0,77.

Поскольку E_1^0 для первой системы выше, чем для второй E_2^0 , при контакте **первая система выступает в качестве окислителя, вторая – в качестве восстановителя**. Иными словами, первая полуреакция протекает слева направо, а вторая – справа налево, т. е. ионы Fe^{2+} окисляются до ионов Fe^{3+} , а ионы MnO_4^- восстанавливаются до ионов Mn^{2+} .

Таким образом, возможно протекание реакции:



2.3. Гальванические элементы

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникнет направленное перемещение электронов – электрический ток. **При этом энергия самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции ($\Delta G < 0$) превращается в электрическую энергию. Устройства, в которых происходит такое превращение, называются химическими источниками электрической энергии, или гальваническими элементами.**

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов. Последние сообщаются друг с другом с помощью солевого

мостика (стеклянная трубка, заполненная водным раствором хлорида калия). *Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления*, называется *анодом*. *Электрод, на котором осуществляется восстановление*, – *катодом*, при этом $E_A < E_K$.

При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, схема гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция



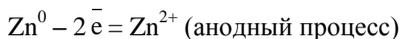
изображается следующим образом:



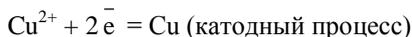
Эта же схема может быть изображена в ионной форме:



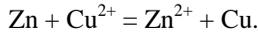
В данном случае *металлические электроды непосредственно участвуют в происходящей реакции и являются электродами первого рода*. На аноде цинк окисляется ($E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$):



и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде ионы меди восстанавливаются ($E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$):



и в виде металла осаждаются на электроде. Складывая уравнения электродных процессов (с учетом числа принимаемых и отдаваемых электронов), получаем суммарное уравнение реакции:



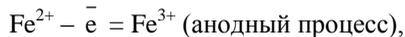
Рассмотренный гальванический элемент называется элементом Даниэля-Якоби.

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 в растворе. Это электроды второго рода.*

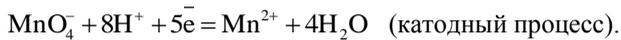
Так, в гальваническом элементе



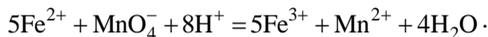
роль инертных электродов играет платина. На платиновом аноде окисляется железо (II), $E_{\text{ox,red}}^0 = +0,77 \text{ В}$:



а на платиновом катоде восстанавливается марганец (VII), $E_{\text{ox,red}}^0 = +1,51 \text{ В}$:



Умножив первое из этих уравнений на пять и сложив со вторым, получаем суммарное ионно-молекулярное уравнение протекающей реакции:



Электродвижущей силой (э.д.с.) ΔE называется разность электродных потенциалов в разомкнутом гальваническом элементе. Э.д.с. всегда является величиной положительной.

Чтобы рассчитать величину э.д.с., необходимо по уравнению Нернста вычислить потенциалы обоих электродов и вычесть из потенциала положительного электрода (катада) величину потенциала отрицательного электрода (анода).

Для элемента Даниэля-Якоби

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}$$

или в стандартных условиях $\Delta E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0$.

3. Электролиз

Электролизом называют совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании постоянного электрического тока через расплав или раствор электролитов.

Аппарат, в котором осуществляется электролиз, называют *электролизером*. Он обычно состоит из ванны, заполненной электролитом, в который введены электроды. *Отрицательный электрод* называют **катодом**, а *положительный электрод* – **анодом**. На катоде происходит восстановление катионов (катодный процесс), а на аноде – окисление анионов (анодный процесс). Восстановительное и окислительное действие электрического тока сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

На характер и течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывают состав электролита, природа растворителя, материал электродов и режим электролиза.

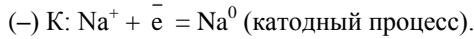
Далее остановимся на электролизе расплавов и водных растворов солей на электродах из инертного химического материала (например, из графита).

3.1. Электролиз расплавов

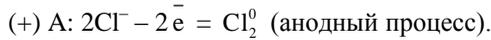
Рассмотрим электролиз расплава NaCl. При температуре более 801 °С соль плавится и находится в виде катионов Na⁺ и анионов Cl⁻:



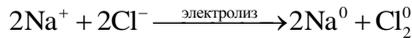
На отрицательно заряженном катоде идет процесс восстановления ионов Na⁺:



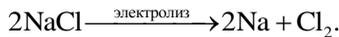
А на положительно заряженном аноде окисляются ионы Cl^- , образуя молекулы Cl_2 :



Уравнивая число электронов и суммируя катодный и анодный процессы, получим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в процессе электролиза:



или в молекулярной форме:



3.2. Электролиз водных растворов

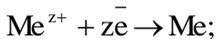
В этом случае в электролите все ионы гидратированы. И, кроме катионов и анионов соли, в водном растворе присутствуют молекулы воды. В связи с этим на катоде возможно протекание нескольких процессов восстановления, а на аноде – нескольких процессов окисления. Возникает вопрос: какая окислительно-восстановительная реакция будет реализовываться при электролизе?

Рассмотрим отдельно катодные и анодные процессы.

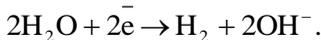
Катодные процессы

При электролизе водного раствора соли в катодном пространстве находятся катионы металла Me^{z+} и молекулы воды. Следовательно, на катоде могут протекать два вида процессов:

– восстановление катионов металла



– восстановление водорода из молекул воды



При этом **на катоде** наиболее вероятным процессом восстановления будет процесс с максимальным электродным потенциалом.

Поскольку в нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) потенциал водородного электрода при $P(\text{H}_2) = 101325 \text{ Па}$ и 298 К равен в соответствии с уравнением Нернста $E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В}$,

при электролизе водных растворов солей

– металлов ряда напряжений от Li по Al включительно на катоде восстанавливается водород из воды:

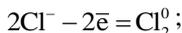
– металлов, имеющих значения стандартных электродных потенциалов, больше $E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,413 \text{ В}$ (Ni, Sn, Pb, а также от Cu до Au), на катоде практически полностью восстанавливается металл;

– металлов, стоящих в ряду напряжений между Al и Ni, на катоде, как правило, одновременно восстанавливаются и металл, и водород из воды.

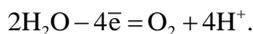
Анодные процессы

На аноде наиболее вероятным процессом будет такая реакция окисления, которой отвечает минимальный электродный потенциал, т. е.

– при электролизе водных растворов солей галогенводородных кислот на аноде происходит окисление галогенид-ионов, например:



– при электролизе водных растворов солей кислородсодержащих кислот (сульфатов, нитратов, ортофосфатов и т. д.) на аноде окисляются молекулы воды:

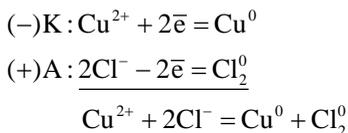


Рассмотрим несколько примеров электролиза водных растворов солей.

Пример 1. Как протекает электролиз водного раствора хлорида меди (II) CuCl_2 с инертными электродами?

Решение:

В ряду напряжений медь расположена после водорода ($E^\circ = +0,34\text{В}$), поэтому на катоде восстанавливаются ионы Cu^{2+} и выделяется медь. На аноде окисляются хлорид-ионы Cl^- с образованием свободного хлора:



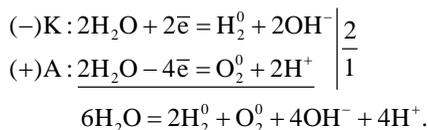
или в молекулярной форме:



Пример 2. Как протекает электролиз водного раствора сульфата калия с инертными электродами?

Решение:

Сульфат калия – это соль металла начала ряда напряжений и кислородсодержащей кислоты, поэтому на катоде восстанавливается водород из воды, а на аноде окисляются молекулы воды.



Если катодное и анодное пространство не разделено перегородкой, то H^+ и OH^- образуют молекулы воды. Поэтому окончательное уравнение будет иметь вид:



Таким образом, электролиз водного раствора K_2SO_4 сводится к электролизу воды, а количество растворенной соли остается неизменным.

Закон Фарадея. Количественная сторона электролиза была исследована М. Фарадеем и описывается законом, носящим его имя. Согласно этому закону, *масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и молярным массам эквивалентов соответствующих веществ:*

$$m(X) = \frac{M_{\text{эkv}}(X) \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где $m(X)$ – масса электролита, подвергшаяся электролизу, или масса веществ – продуктов электролиза, г;

$M_{\text{эkv}}(X)$ – молярная масса эквивалентов соответствующего вещества, г/моль;

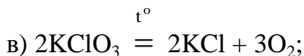
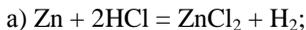
I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с;

F – постоянная Фарадея, 96 500 Кл/моль.

4. Примеры решения типовых задач

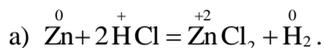
Пример 1. Укажите окислитель и восстановитель в приведенных реакциях:



Определите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций относится каждая из них.

Решение:

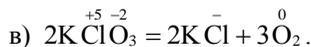
В ходе окислительно-восстановительной реакции одни атомы, входящие в состав реагирующих веществ, понижают свою степень окисления, другие – повышают. Первые вещества называют окислителями, вторые – восстановителями. Поэтому для ответа на вопрос, поставленный в условии, необходимо определить, атомы каких элементов в указанных уравнениях реакций изменяют свои степени окисления.



В этой реакции Zn – восстановитель, раствор хлороводорода HCl – окислитель.



H₂S – восстановитель, H₂SO₃ – окислитель. Обе реакции являются реакциями межмолекулярного окисления-восстановления. В них восстановителями и окислителями оказываются разные вещества.



Это реакция внутримолекулярного окисления-восстановления, так как степени окисления изменяют O⁻² (восстановитель) и Cl⁺⁵ (окислитель), входящие в состав одной молекулы KClO₃.



В этой реакции и окислителем, и восстановителем является азотистая кислота HNO₂, при этом атомы N⁺³ и понижают, и повышают свою степень окисления, следовательно, данная реакция диспропорционирования.

Пример 2. В каких из приведенных уравнений реакций оксид марганца (IV) проявляет свойства окислителя, а в каких – восстановителя?

- а) $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 б) $2\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 в) $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$.

Объясните, почему этот оксид обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

Решение:

Определяем, как изменяется степень окисления Mn^{+4} в ходе указанных окислительно-восстановительных реакций:

- а) $2\overset{+4}{\text{Mn}}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\overset{+2}{\text{Mn}}\text{SO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 б) $2\overset{+4}{\text{Mn}}\text{O}_2 + \text{O}_2 + 4\text{KOH} = 2\overset{+6}{\text{K}_2\text{Mn}}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 в) $\overset{+4}{\text{Mn}}\text{O}_2 + \text{H}_2 = \overset{+2}{\text{Mn}}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

В реакциях а) и в) MnO_2 – окислитель. При этом Mn^{+4} понижает свою степень окисления, восстанавливаясь до сульфата марганца (II) и оксида марганца (II) соответственно. А в реакции б) MnO_2 – восстановитель. Mn^{+4} повышает степень окисления, окисляясь в манганат калия K_2MnO_4 . MnO_2 проявляет окислительно-восстановительную двойственность вследствие того, что является соединением марганца в промежуточной степени окисления.

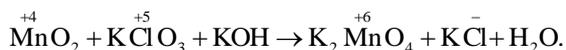
Пример 3. Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих по схемам:



Решение:

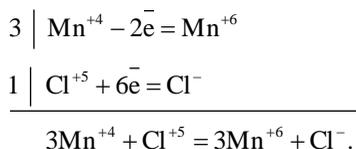
Для подбора стехиометрических коэффициентов в уравнениях сухих высокотемпературных реакций (сплавление, обжиг, термическое разложение...) используют метод электронного баланса. Он основан на составлении вспомогательных электронных уравнений, в основе которых лежит сравнение степеней окисления атомов химических элементов, входящих в состав исходных веществ и продуктов реакции.

Записываем схему реакции с указанием степеней окисления атомов химических элементов, которые их изменяют в ходе реакции:

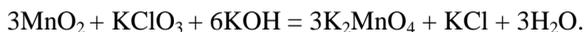


Оксид марганца (IV) MnO_2 – восстановитель; хлорат калия KClO_3 – окислитель.

Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, находим коэффициенты при восстановителе, окислителе и продуктах их превращения:

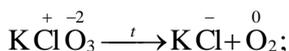


Расставляем коэффициенты в схеме реакции:

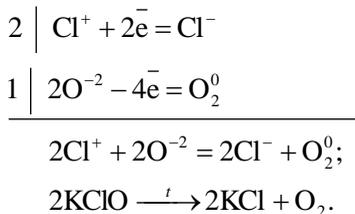


Подбираем недостающие стехиометрические коэффициенты в последовательности: гидроксид калия, вода.

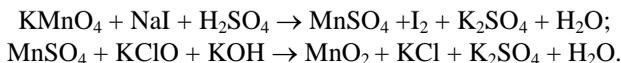
Действуем по той же схеме, что и в первой реакции:



Cl^+ – понижает степень окисления; O^{-2} – повышает.



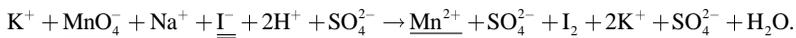
Пример 4. Используя ионно-электронный метод, закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций в кислой и щелочной средах:



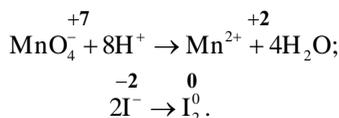
Решение:

Для определения стехиометрических коэффициентов в реакциях, протекающих в водных растворах электролитов, используем ионно-электронный метод, основанный на составлении вспомогательных ионно-электронных уравнений процессов восстановления и окисления (полуреакций). Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции осуществляется обычно в несколько стадий.

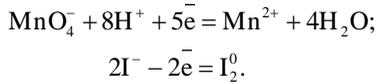
1. Записываем ионно-молекулярную схему реакции по общим правилам составления ионно-молекулярных уравнений:



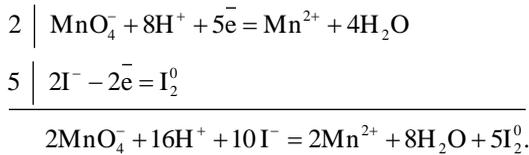
2. Составляем схемы процессов восстановления и окисления с учетом того, что реакция протекает в кислой среде. При этом, приводя материальный баланс, используем только гидратированные ионы водорода и молекулы воды H_2O :



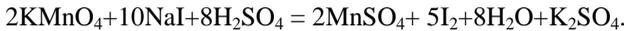
3. Уравниваем суммарные заряды левых и правых частей полуреакций:



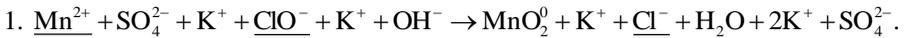
4. Уравниваем число электронов в полуреакциях восстановления и окисления и суммируем их в общее ионно-молекулярное уравнение:



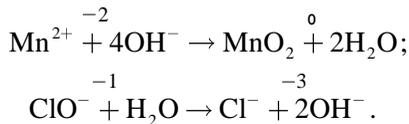
5. На основании суммарного ионно-молекулярного уравнения расставляем коэффициенты в молекулярной схеме реакции:



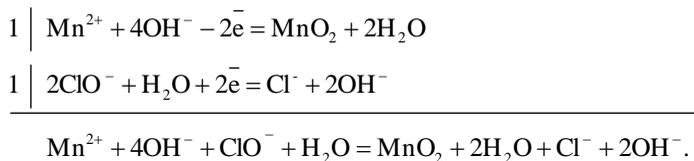
Действуем в той же последовательности, что и в первой реакции.



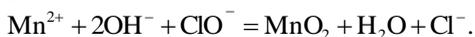
2. При составлении схем процессов окисления и восстановления учитываем, что реакция протекает в щелочной среде. При подведении материального баланса используем только гидроксид-ионы OH^- и молекулы воды H_2O :



3. Уравниваем суммарные заряды левых и правых частей полуреакций и суммируем их:



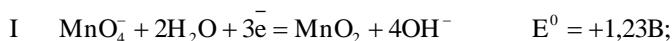
4. Подведя подобные члены, получаем суммарное ионно-молекулярное уравнение:



5. Расставляем коэффициенты в молекулярной схеме реакции:



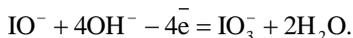
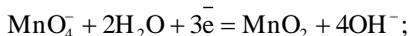
Пример 5. Используя значения стандартных электродных потенциалов, определите направление протекания реакции между приведенными окислительно-восстановительными системами. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения этой реакции.



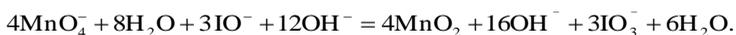
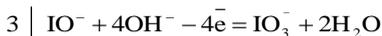
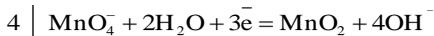
Решение:

При контакте двух окислительно-восстановительных систем в роли окислителя выступает та система, у которой стандартный электродный потенциал больше. В рассматриваемом примере I система – окислитель, II система – восстановитель, так как $E^0_{\text{I}} = +1,23\text{В} > E^0_{\text{II}} = +0,56\text{В}$.

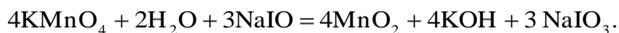
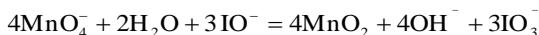
Отсюда следует, что первая полуреакция протекает слева направо, а вторая – справа налево:



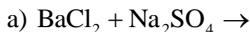
Уравниваем число электронов в полуреакциях восстановления и окисления и суммируем их:



Подведя подобные члены, получаем суммарное ионно-молекулярное уравнение. Для перехода к молекулярному уравнению в левой и правой частях ионно-молекулярного уравнения к каждому аниону приписываем соответствующий катион, а к катиону – анион:

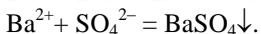
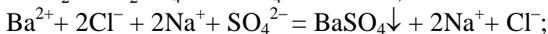
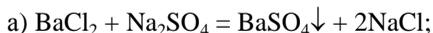


Пример 6. Закончите уравнения приведенных реакций. Укажите, к какому типу относится каждая из них:

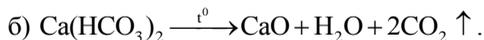


Расставьте коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции, используя ионно-электронный метод, и определите молярную массу эквивалентов окислителя.

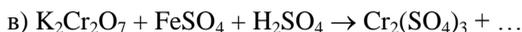
Решение:



Данная реакция является реакцией ионного обмена. Ее равновесие смещено в сторону образования малорастворимого сульфата бария.



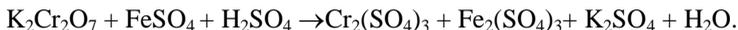
Это реакция термического разложения гидрокарбоната кальция.



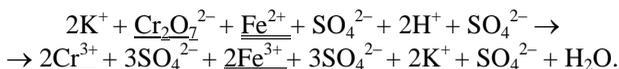
В реакции в) хром в дихромате калия находится в высшей степени окисления +6, следовательно, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – окислитель.

Продуктом его восстановления является $\text{Cr}^{+3} - \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Восстановитель – FeSO_4 . Он содержит атом железа в степени окисления +2, который окисляется до $\text{Fe}^{+3} - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Кроме того, катионы калия с сульфат-ионами образуют сульфат калия K_2SO_4 , а ионы водорода – воду.

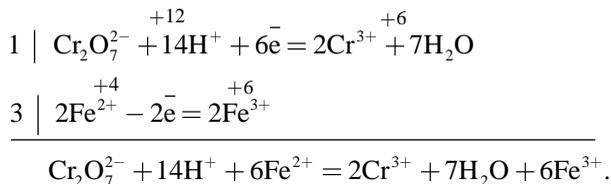
Схема реакции имеет вид:



Далее, используя ионно-электронный метод, подбираем коэффициенты:



Составляем полуреакции и суммарное ионно-молекулярное уравнение:



Переносим стехиометрические коэффициенты в схему реакции и подбираем коэффициент перед сульфатом калия:



Определяем молярную массу эквивалентов дихромата калия по формуле:

$$M_{\text{эkv}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = f_{\text{эkv}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7),$$

где
$$f_{\text{эkv}}(\text{окислителя}) = \frac{1}{\text{число принятых } e} = \frac{1}{6}.$$

Тогда

$$M_{\text{эkv}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6} \cdot 294 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}.$$

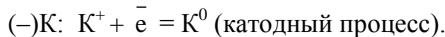
Пример 7. Охарактеризуйте катодные и анодные процессы при электролизе с инертными электродами расплава хлорида калия и водного раствора нитрата натрия.

Решение:

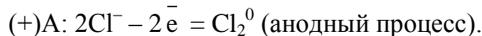
1. В расплаве хлорид калия диссоциирует на ионы:



Образующиеся катионы калия K^+ под действием электрического тока перемещаются к отрицательному электроду (катоде) и принимают от него электроны (восстанавливаются):



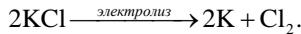
А отрицательно заряженные ионы Cl^- – к положительному электроду (аноду), отдают электроны (окисляются):



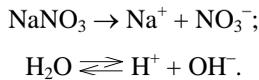
Суммируем уравнения процессов восстановления и окисления, умножив каждое из них на соответствующий коэффициент, чтобы уравнивать число электронов, участвующих в катодном и анодном процессах:



или в молекулярной форме:



2. В водном растворе нитрата натрия протекают процессы электролитической диссоциации двух веществ:

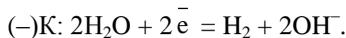


Поэтому в катодном пространстве находятся катионы натрия Na^+ и молекулы воды H_2O .

В нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) потенциал водородного электрода при $P(\text{H}_2) = 101325 \text{ Па}$ и 298 К равен

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,413 \text{ В}.$$

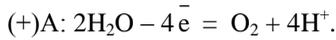
Поскольку $E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ В} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, то на катоде будет восстанавливаться водород из воды:



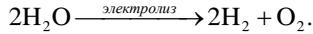
Ионы Na^+ остаются в катодном пространстве.

А в анодном пространстве находятся нитрат-анионы NO_3^- и молекулы H_2O . Нитрат-ионы на аноде не окисляются, поэтому в

их присутствии в растворе на нерастворимом аноде протекает лишь реакция окисления молекул воды с образованием кислорода:



Суммарной является реакция разложения воды:



Пример 8. Определите массу меди, выделившейся на катоде, при электролизе раствора сульфата меди (II) в течение 5 мин при силе тока 1,5 А.

Решение:

Массу меди, выделившейся на катоде, находим, используя закон Фарадея. Согласно этому закону, масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и молярным массам эквивалентов соответствующих веществ. В рассматриваемом примере

$$m(\text{Cu}) = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Cu}) \cdot I\tau}{F},$$

где $m(\text{Cu})$ – масса меди, г;
 $M_{\text{экв}}(\text{Cu})$ – молярная масса эквивалентов меди, г/моль;
 I – сила тока, А;
 τ – время электролиза, с;
 F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль.

Определяем молярную массу эквивалентов меди:

$$M_{\text{экв}}(\text{Cu}) = f_{\text{экв}}(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 1/2 \cdot M(\text{Cu}) = 1/2 \cdot 64 \text{ г/моль} = 32 \text{ г/моль}.$$

Подставив значения известных величин, получаем:

$$m(\text{Cu}) = \frac{32 \cdot 1,5 \cdot 3000}{96500} = 1,5 \text{ г}.$$

5. Тесты для самоконтроля по разделу «Электрохимические процессы»

1. Степень окисления хрома в соединении $K_2Cr_2O_7$

- 1) +2; 2) +3; 3) +6; 4) +5.

2. Из перечисленных веществ I_2 , NaI , $NaIO$, $HI O_3$ только восстановительные свойства проявляет

- 1) I_2 ; 2) NaI ; 3) $NaIO$; 4) $HI O_3$.

3. Хлор является и окислителем, и восстановителем в реакции, уравнение которой

- 1) $2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$; 3) $2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$;
2) $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$; 4) $MnO_2 + 4HCl_{(к)} = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$.

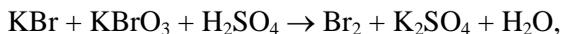
4. В реакции, схема которой



окислителем является

- 1) H_2O_2 ; 2) H_2SO_4 ; 3) $K_2Cr_2O_7$; 4) O_2 .

5. В уравнении реакции, схема которой



коэффициент перед формулой восстановителя

- 1) 3; 2) 4; 3) 5; 4) 1.

6. Соль аммония может образовываться в реакции между веществами

- 1) $Cu + HNO_3_{(разб.)} \rightarrow$ 3) $Fe + HNO_3_{(конц.)} \rightarrow$
2) $Zn + HNO_3_{(конц.)} \rightarrow$ 4) $Mg + HNO_3_{(разб.)} \rightarrow$

7. Пропущенным веществом в схеме реакции является



- 1) N_2O_3 ; 2) $\underline{NO_2}$; 3) NO ; 4) N_2O_5 .

8. Сумма коэффициентов в уравнении реакции, протекающей по схеме



- 1) 6; 2) $\underline{10}$; 3) 5; 4) 15.

9. Фактор эквивалентности окислителя в реакции, протекающей по схеме



- 1) $1/2$; 2) $\underline{1/5}$; 3) $1/7$; 4) $1/3$.

10. При электролизе водного раствора сульфата меди (II) на аноде протекает реакция

- 1) $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2$; 3) $2SO_4^{2-} - 2e^- = S_2O_8^{2-}$;
 2) $\underline{2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+}$; 4) $2H_2O + 2e^- = 2H_2 + 2OH^-$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М., 2009.
2. Гельфман, М.И. Химия / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб., 2008.
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М., 2000.
4. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх, Е.И. Маслов. – М., 2007.
5. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М., 2000.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равдель, А.М. Пономаревой. – СПб., 2002.
7. Неорганическая химия. Контрольные задания и методические указания к их выполнению. Ч. 1, 2 / под ред. Л.Н. Мартыновской. – Кемерово, 2008.
8. Юстратов, В.П. Лабораторный практикум по теоретическим основам неорганической химии / В.П. Юстратов, Л.Н. Мартыновская, Т.В. Астракова. – Кемерово, 2003.
9. Юстратов, В.П. Теоретические основы химии / В.П. Юстратов. – Кемерово, 2001.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	5
Раздел 1. Основные понятия и законы химии.....	6
1. Основные понятия химии.....	6
2. Основные законы химии	10
3. Примеры решения типовых задач	15
4. Вопросы для самоконтроля.....	22
5. Тесты для самоконтроля по разделу «Основные понятия и законы химии»	22
Раздел 2. Основы строения вещества	24
1. Строение атома.....	24
1.1. Ядро атома.....	24
1.2. Электронная оболочка атомов.....	25
1.3. Многоэлектронные атомы	29
2. Периодический закон	30
2.1. Структура периодической системы	30
2.2. Электронные формулы.....	31
2.3. Свойства химических элементов и периодический закон.....	33
2.4. Примеры решения типовых задач.....	36
2.5. Вопросы для самоконтроля.....	44
2.6. Тесты для самоконтроля по темам «Строение атома» и «Периодический закон»	45
3. Химическая связь и строение молекулярных частиц	46
3.1. Ковалентная связь.....	47
3.1.1. Основные положения метода валентных связей.....	47
3.1.2. Основные параметры молекулы.....	50
3.1.3. Свойства ковалентной связи.....	51
3.1.4. Метод молекулярных орбиталей.....	57
3.2. Ионная связь.....	64
3.3. Металлическая связь	65
3.4. Межмолекулярное взаимодействие	66
3.5. Примеры решения типовых задач.....	69
3.6. Вопросы для самоконтроля.....	78

3.7. Тесты для самоконтроля по разделу «Основы строения вещества»	79
Раздел 3. Закономерности протекания химических реакций	81
1. Энергетика химических процессов	81
1.1. Некоторые понятия и определения термодинамики	81
1.2. Тепловой эффект реакции.....	82
1.3. Термохимические расчеты.....	83
2. Химическая кинетика и равновесие	89
2.1. Скорость химической реакции	90
2.2. Катализ.....	94
2.3. Химическое равновесие	97
3. Примеры решения типовых задач	101
4. Вопросы для самоконтроля.....	104
5. Тесты для самоконтроля по разделу «Закономерности протекания химических реакций»	105
Раздел 4. Растворы	107
1. Основные понятия	107
1.1. Способы выражения количественного состава двухкомпонентных водных растворов... ..	109
1.2. Примеры решения типовых задач.....	111
1.3. Вопросы для самоконтроля.....	116
1.4. Тесты для самоконтроля по теме «Растворы» ...	116
2. Растворы электролитов.....	118
2.1. Сильные электролиты	119
2.2. Слабые электролиты.....	120
2.3. Диссоциация воды	124
2.4. Водородный показатель. Индикаторы.....	125
2.5. Произведение растворимости.....	126
2.6. Реакции ионного обмена	127
2.7. Гидролиз	128
2.8. Примеры решения типовых задач.....	135
2.9. Вопросы для самоконтроля.....	150
2.10. Тесты для самоконтроля по теме «Растворы электролитов»	151

Раздел 5. Комплексные соединения	153
1. Понятие о комплексном соединении	153
1.1. Структура комплексных соединений.....	153
1.2. Номенклатура комплексных соединений.....	155
1.3. Равновесия в растворах комплексных соединений	156
2. Примеры решения типовых задач	157
3. Вопросы для самоконтроля.....	160
4. Тесты для самоконтроля по разделу «Комплексные соединения»	160
Раздел 6. Электрохимические процессы	162
1. Окислительно-восстановительные реакции	162
1.1. Окислительно-восстановительные свойства веществ	163
1.2. Классификация окислительно- восстановительных реакций	168
1.3. Составление уравнений окислительно- восстановительных реакций	169
2. Химические источники тока	175
2.1. Электродные потенциалы	175
2.2. Направление окислительно- восстановительных реакций	177
2.3. Гальванические элементы.....	178
3. Электролиз.....	181
3.1. Электролиз расплавов	181
3.2. Электролиз водных растворов.....	182
4. Примеры решения типовых задач	185
5. Тесты для самоконтроля по разделу «Электрохимические процессы».....	197
Список литературы.....	199

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Юстратов Владимир Петрович
Мартыновская Людмила Николаевна

ОСНОВЫ ХИМИИ

Учебное пособие

Для студентов вузов

Нач. редакции *А.С. Обвинцева*
Редактор *А.В. Проскурина*
Технический редактор *Е.В. Кадочникова*
Художественный редактор *О.В. Оскорбина*

ЛР № 020524 от 02.06.97
Подписано в печать 01.08.11. Формат 60×84^{1/16}
Бумага типографская. Гарнитура Times
Уч.-изд. л. 12,7. Тираж 300 экз.
Заказ № 95

Оригинал-макет изготовлен в редакционно-издательском центре
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

ПЛД № 44-09 от 10.10.99.
Отпечатано в редакционно-издательском центре
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
650010, г. Кемерово, ул. Красноармейская, 52